

# Wpływ Cr, Mo, V i W na proces krystalizacji i właściwości mechaniczne siluminów podeutektycznych

Tomasz Szymczak

# **Wpływ Cr, Mo, V i W na proces krystalizacji i właściwości mechaniczne siluminów podeutektycznych**

**Tomasz Szymczak**

Recenzenci:  
prof. zwyczaj. dr hab. Zbigniew Gawroński  
dr hab. inż. Jarosław Piątkowski

Redaktor Naukowy Wydziału Mechanicznego:  
Prof. dr hab. inż. Tomasz Kapitaniak

@ Copyright by Politechnika Łódzka 2019

**WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ**

90-924 Łódź, ul. Wólczańska 223

tel. 42 631-29-52, 42 631-20-87

fax 42 631-25-38

e-mail: [zamowienia@info.p.lodz.pl](mailto:zamowienia@info.p.lodz.pl)

[www.wydawnictwo.p.lodz.pl](http://www.wydawnictwo.p.lodz.pl)

**ISBN 978-83-7283-994-7**

**doi:10.34658/9788372839947**

**<https://doi.org/10.34658/9788372839947>**

Nakład 50 egz. Ark. druk. 8,0. Papier offset. 80 g 70 x 100  
Wykonano w Drukarni Quick-Druk, 90-562 Łódź, ul. Łąkowa 11  
Nr 2301

# Spis treści

<b>Wykaz ważniejszych oznaczeń.....</b>	<b>5</b>
<b>Streszczenie.....</b>	<b>6</b>
<b>1. Wstęp.....</b>	<b>7</b>
<b>2. Analiza aktualnego stanu wiedzy .....</b>	<b>9</b>
2.1. Siluminy: mikrostruktura, właściwości i aktualne tendencje rozwojowe .....	9
2.1.1. Stosowanie dodatków stopowych .....	24
2.1.2. Rafinacja .....	32
2.1.3. Modyfikacja .....	32
2.1.4. Intensyfikacja odprowadzania ciepła .....	33
2.1.5. Utwardzanie wydzieleniowe siluminów .....	33
2.1.6. Aktualne tendencje rozwojowe .....	34
2.2. Technologie odlewania siluminów.....	35
2.3. Siluminy do odlewania pod ciśnieniem: charakterystyka powszechnie stosowanych stopów oraz rola dodatków stopowych.....	36
2.4. Siluminy z dodatkiem Cr, Mo, V i W: wpływ poszczególnych dodatków na mikrostrukturę i właściwości siluminów .....	39
2.4.1. Siluminy z dodatkiem Cr .....	44
2.4.2. Siluminy z dodatkiem Mo.....	46
2.4.3. Siluminy z dodatkiem V .....	47
2.4.4. Siluminy z dodatkiem W.....	48
2.5. Podsumowanie analizy literatury .....	48
<b>3. Cel, teza i zakres pracy .....</b>	<b>50</b>
<b>4. Metodyka badań .....</b>	<b>51</b>
4.1. Technologia topienia i wykonanie odlewów .....	51
4.2. Określenie podstawowych właściwości mechanicznych .....	53
4.3. Badania metalograficzne .....	54
4.4. Określenie budowy fazowej siluminu oraz składu chemicznego faz ....	54
4.5. Analiza statystyczna .....	54
<b>5. Wyniki badań własnych.....</b>	<b>55</b>
5.1. Proces krystalizacji i mikrostruktura siluminu wyjściowego EN AC-46000.....	55
5.2. Proces krystalizacji, mikrostruktura i właściwości siluminów z dodatkiem Cr, Mo, V i W .....	60
5.2.1. Wpływ Cr.....	60



5.2.2. Wpływ Mo .....	67
5.2.3. Wpływ V .....	71
5.2.4. Wpływ W .....	74
5.2.5. Wpływ wspólnie wprowadzanych dodatków wysokotopliwych .....	79
<b>6. Ocena statystyczna wpływu dodatków wysokotopliwych na podstawowe właściwości mechaniczne badanego siluminu .....</b>	<b>96</b>
6.1. Utworzenie baz danych .....	96
6.2. Ocena wpływu składu chemicznego na <i>Sost_Suma</i> .....	105
6.2.1. Analiza wpływu Cr, Mo, V i W .....	105
6.2.2. Analiza wpływu Si, Fe, Cu, Mn, Mg, Ni, Zn, Ti, Cr, Mo, V i W .....	106
6.3. Test analizy wariancji (ANOVA) dla efektów głównych .....	107
6.3.1. Analiza wpływu czynników <i>Cr_1</i> , <i>Mo_1</i> , <i>V_1</i> i <i>W_1</i> w siluminie na <i>Sost_Suma</i> .....	108
6.3.2. Analiza wpływu czynnika <i>Cr_1</i> w siluminie na <i>Sost_Suma</i> ....	110
6.3.3. Analiza wpływu czynnika <i>Mo_1</i> w siluminie na <i>Sost_Suma</i> ...	111
6.3.4. Analiza wpływu czynnika <i>V_1</i> w siluminie na <i>Sost_Suma</i> .....	113
6.3.5. Analiza wpływu czynnika <i>W_1</i> w siluminie na <i>Sost_Suma</i> .....	114
6.4. Analiza wpływu czynników <i>Cr_1</i> , <i>Mo_1</i> , <i>V_1</i> i <i>W_1</i> na standaryzowane zmienne zależne <i>Sost_Rm</i> ; <i>Sost_R<sub>p0,2</sub></i> ; <i>Sost_A</i> oraz <i>Sost_HB</i> .....	116
6.4.1. Analiza wpływu czynników <i>Cr_1</i> , <i>Mo_1</i> , <i>V_1</i> i <i>W_1</i> w siluminie na <i>Sost_R<sub>m</sub></i> .....	116
6.4.2. Analiza wpływu czynników <i>Cr_1</i> , <i>Mo_1</i> , <i>V_1</i> i <i>W_1</i> w siluminie na <i>Sost_R<sub>p0,2</sub></i> .....	122
6.4.3. Analiza wpływu czynników <i>Cr_1</i> , <i>Mo_1</i> , <i>V_1</i> i <i>W_1</i> w siluminie na <i>Sost_A</i> .....	127
6.4.4. Analiza wpływu czynników <i>Cr_1</i> , <i>Mo_1</i> , <i>V_1</i> i <i>W_1</i> w siluminie na <i>Sost_HB</i> .....	133
<b>7. Podsumowanie.....</b>	<b>140</b>

## Wykaz ważniejszych oznaczeń

$\alpha(\text{Al})$	– roztwór stały domieszek w aluminium,
$\beta(\text{Si})$	– roztwór stały domieszek w krzemie,
$\Delta T$	– przechłodzenie,
$\Delta T_c$	– przechłodzenie stężeniowe,
$\Delta T_r$	– przechłodzenie spowodowanego promieniem krzywizny frontu krystalizacji,
$\rho$	– gęstość, $\text{kg/m}^3$
$\lambda$	– odległość między płytkową eutektyki,
$\sigma_A$	– odchylenie standardowe wydłużenia względnego, %,
$\sigma_{HB}$	– odchylenie standardowe twardości HB, [-],
$\sigma_{R_m}$	– odchylenie standardowe wytrzymałości na rozciąganie, MPa,
$\sigma_{R_{p0,2}}$	– odchylenie standardowe umownej granicy plastyczności, MPa,
$\Omega$	– przesycenie,
Sost_A	– wartość standaryzowana wydłużenia względnego, [-],
Sost_HB	– wartość standaryzowana twardości HB, [-],
Sost_R_m	– wartość standaryzowana wytrzymałości na rozciąganie, [-], wydłużenia oraz twardości [-],
Sost_R_{p0,2}	– wartość standaryzowana wytrzymałości na rozciąganie, [-],
Sost_Suma	– suma standaryzowanych wielkości: Sost_R_m, Sost_R_{p0,2}, Sost_A i Sost_HB, [-],
SR_A	– wartość średnia wydłużenia względnego, %,
SR_HB	– wartość średnia twardości HB, [-],
SR_R_m	– wartość średnia wytrzymałości na rozciąganie, MPa,
SR_R_{p0,2}	– wartość średnia umownej granicy plastyczności, MPa,
A	– wydłużenie względne, %,
Cr_1	– zmienna jakościowa określająca zawartość Cr w stopie,
$dt/d\tau$	– szybkość stygnięcia, $^{\circ}\text{C/s}$ ,
HB, HBW	– twardość w skali Brinella,
Mo_1	– zmienna jakościowa określająca zawartość Mo w stopie,
R_m	– wytrzymałość na rozciąganie, MPa,
R_{p0,2}	– umowna granica plastyczności, MPa,
SDAS	– odległość między ramionami drugiego rzędu dendrytu (j. ang. Secondary Dendrite Arms Spacing),
$t_{pk}$	– temperatura początku krystalizacji stopu,
V	– prędkość wzrostu faz,
V_1	– zmienna jakościowa określająca zawartość V w stopie,
W_1	– zmienna jakościowa określająca zawartość W w stopie.

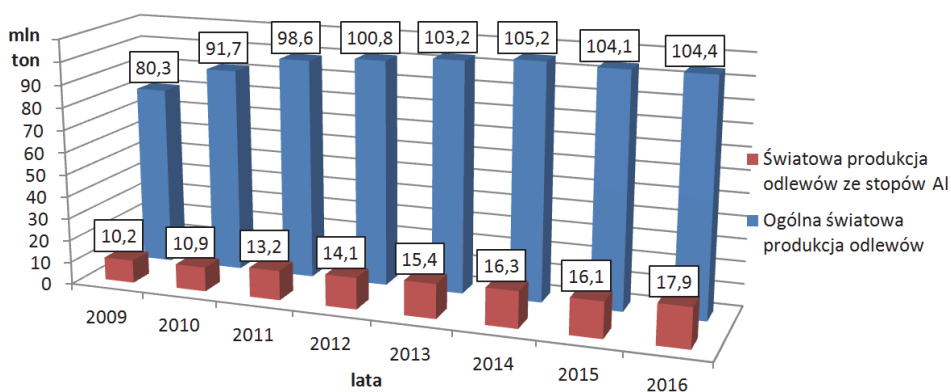
## Streszczenie

Pracę poświęcono możliwości podwyższenia właściwości mechanicznych siluminów podeutektycznych poprzez zastosowanie dodatków wysokotopliwych Cr, Mo, V i W. Wykazano, że dodatki te, wprowadzane pojedynczo lub jednocześnie, umożliwiają podwyższenie wytrzymałości na rozciąganie, umownej granicy plastyczności, wydłużenia względnego oraz twardości odlewanych pod ciśnieniem siluminów podeutektycznych w stanie lanym. Uzyskane wyniki wskazują na możliwość użycia badanych siluminów w połączeniu z zastosowaniem technologii odlewania pod ciśnieniem do masowej produkcji wysokojakościowych części maszyn. Poprzez podwyższenie jakości odlewów należy tutaj rozumieć głównie zwiększenie ich wytrzymałości lub związane z nim obniżenie masy elementu konstrukcyjnego.

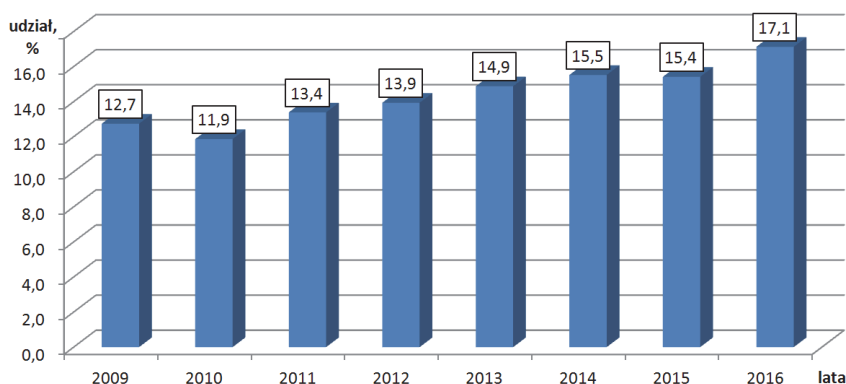
W pracy przedstawiono wyniki badania wpływu Cr, Mo, V i W na proces krystalizacji oraz mikrostrukturę siluminu. Wykazano, że wprowadzenie dodatków wysokotopliwych powoduje pierwotną krystalizację faz międzymetalicznych w siluminach odlewanych do formy skorupowej oraz pod ciśnieniem. Określono właściwości mechaniczne siluminów odlewanych pod ciśnieniem, a uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej z zastosowaniem testu analizy wariancji ANOVA. Analiza statystyczna wykazała, że wszystkie badane dodatki wysokotopliwe mogą podwyższyć właściwości mechaniczne odlewane pod ciśnieniem podeutektycznego siluminu w stanie lanym. Umożliwiła ona również określenie właściwej zawartości Cr, Mo, V i W w siluminie ze względu na uzyskanie maksymalnych wartości  $R_m$ ,  $R_{p0,2}$ ,  $A$  i  $HB$ . Wykazano, że możliwe sprzężenie zbadanych zmian w mikrostrukturze stopu wywołanych zmienną zawartością dodatków wysokotopliwych ze zmianami właściwości siluminu.

# 1. Wstęp

Dziedziną przemysłu, w której szeroko stosowane jest aluminium, jest odlewnictwo. W odlewnictwie pierwiastek ten wykorzystuje się w charakterze tworzywa konstrukcyjnego. Ze względu na stosunkowo niskie własności mechaniczne czystego aluminium w przemyśle odlewniczym, stosuje się głównie stopy wytworzone na jego bazie. Na przestrzeni ostatnich lat stopy aluminium są najczęściej wykorzystywaną do produkcji odlewów grupą stopów po stopach żelaza [1–8]. Odnotowuje się również wzrost zainteresowania tymi stopami, czego wyrazem jest zwiększająca się światowa produkcja odlewów ze stopów aluminium na przestrzeni ostatnich lat, a także wzrost udziału odlewów z tych stopów w ogólnej światowej produkcji odlewów. Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono tendencję zmian światowej produkcji odlewów ze stopów Al w kontekście ogólnej światowej produkcji odlewów w latach 2009-2016.



**Rys. 1.** Tendencje zmian światowej produkcji odlewów ze stopów Al w ogólnej światowej produkcji odlewów [1-8]



**Rys. 2.** Udział odlewów ze stopów aluminium w ogólnej światowej produkcji odlewów [1-8]

Na przestrzeni analizowanych lat ilość przetworzonych w przemyśle odlewniczym stopów aluminium zwiększyła się od 10,2 mln ton w roku 2009 do 17,9 mln ton w roku 2016. W tym okresie zwiększył się również udział produkcji odlewów z tych stopów w ogólnej światowej produkcji odlewów z 12,7% do 17,1%. Wykazane duże zainteresowanie stopami Al powoduje konieczność podejmowania prób badawczych, mających na celu jak największy rozwój tych stopów oraz rozszerzenie obszaru ich stosowania w różnych dziedzinach przetwórstwa i przemysłu.

## 2. Analiza aktualnego stanu wiedzy

### 2.1. Siluminy: mikrostruktura, właściwości i aktualne tendencje rozwojowe

Siluminy są to powszechnie stosowane w odlewnictwie stopy aluminium z krzemem, które mogą zawierać również dodatki stopowe. Stopy te charakteryzują się dobrą lejnością, odpornością na korozję, obrabialnością, żaroodpornością, przewodnictwem elektrycznym i cieplnym, niską gęstością ( $\rho \approx 2,7 \text{ g/cm}^3$ ) i rozszerzalnością cieplną oraz małym skurczem odlewniczym. Siluminy charakteryzują się również wysokimi właściwościami wytrzymałościowymi w grupie stopów o niskiej gęstości. Dzięki tym właściwościom siluminy znalazły szerokie zastosowanie szczególnie w przemyśle motoryzacyjnym, lotniczym, elektromaszynowym oraz w produkcji sprzętu gospodarstwa domowego. Problematiczną cechą, w kontekście stosowania siluminów w technologiach odlewniczych, jest zdolność do tworzenia się w nich gruboziarnistej mikrostruktury przy stosunkowo wolnym odprowadzaniu ciepła z odlewu. W związku z tym siluminów na ogół nie stosuje się do odlewania w formach piaskowych i ceramicznych.

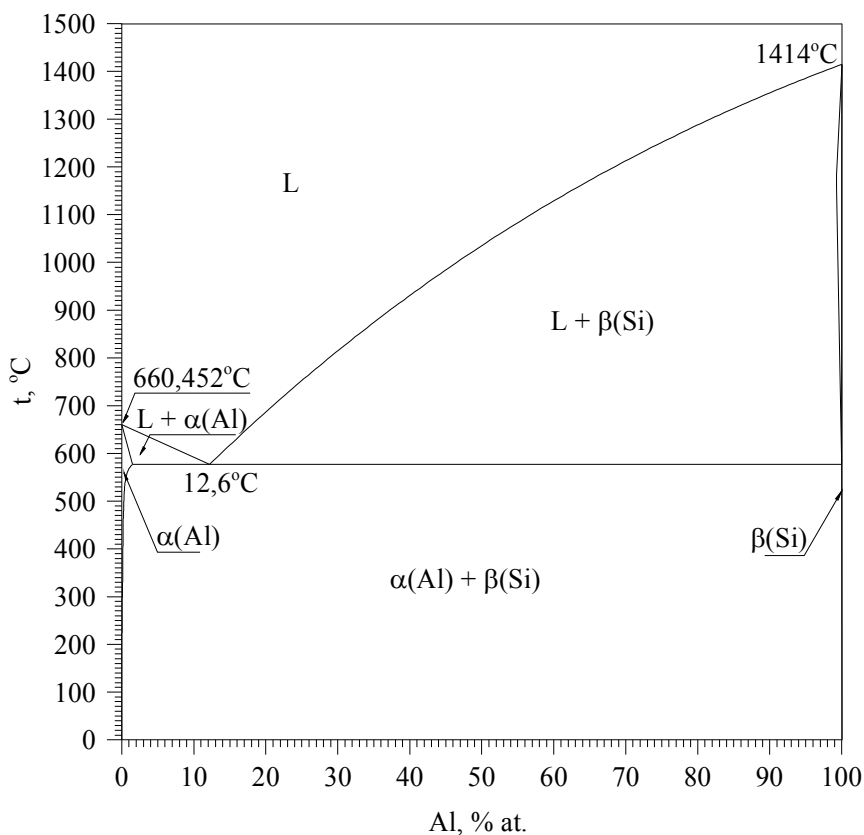
Intensyfikacja odprowadzania ciepła poprzez zastosowanie form metalowych, w odlewaniu kokilowym i pod ciśnieniem, powoduje znaczne rozdrobnienie elementów mikrostruktury siluminów, co powoduje istotne podwyższenie ich własności wytrzymałościowych. W szczególności odlewanie ciśnieniowe, także ze względu na stosunkowo małą grubość ścianek odlewów ( $s \leq 6 \text{ mm}$ ) uzyskiwanych w tej technologii, charakteryzuje się bardzo intensywnym odprowadzaniem ciepła z odlewu. Z tej przyczyny siluminy po odlaniu pod ciśnieniem posiadają zdecydowanie wyższe wartości wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$  i umownej granicy plastyczności  $R_{p0,2}$  oraz nieznacznie wyższą twardość HBW w porównaniu z siluminami odlewanyymi do form piaskowych i kokili. Rozdrobnienie składników mikrostruktury siluminów, co za tym idzie podwyższenie ich własności wytrzymałościowych, można uzyskać również wskutek ich modyfikacji.

Szeroko pojmowane właściwości siluminów można poprawiać również poprzez wprowadzanie do nich dodatków stopowych. Powszechnie wprowadzane do siluminów dodatki umożliwiają: przeprowadzenie obróbki cieplnej zwanej utwardzeniem wydzieleniowym (np. Mg i Cu), zwiększenie odporności na korozję (np. Ni) oraz umocnienie roztworów stałych (np. Zn). Zarówno utwardzenie wydzieleniowe, umocnienie roztworów stałych, jak i modyfikacja w największym stopniu wpływają na zwiększenie własności wytrzymałościowych siluminów.

Układ równowagi aluminium – krzem przedstawiono na rysunku 3.

W układzie równowagi (rys. 3) występują dwa roztwory stałe graniczne, którymi są roztwór krzemu w aluminium  $\alpha(\text{Al})$  oraz roztwór aluminium w krzemie  $\beta(\text{Si})$ . Temperatura topnienia aluminium i krzemu wynosi odpowiednio  $660,452^\circ\text{C}$  oraz  $1414^\circ\text{C}$  [9]. W układzie tym w temperaturze  $577\pm 1^\circ\text{C}$  zachodzi przemiana eutektyczna, w wyniku której powstaje mieszanina roztworów  $\alpha(\text{Al}) + \beta(\text{Si})$  [9,10]. Eutektyczne stężenie krzemu w cieczy wynosi 12,6% [10]. Maksymalną rozpuszczalność krzemu w fazie  $\alpha(\text{Al})$  uzyskuje się w temperaturze

eutektycznej, wynosi ona wówczas 1,65% [11, 12]. Natomiast największa rozpuszczalność aluminium w roztworze  $\beta(\text{Si})$ , wynosząca 0,015%, osiągana jest w temperaturze  $\sim 1190^\circ\text{C}$  [9, 10]. W temperaturze przemiany eutektycznej rozpuszczalność ta jest znacznie mniejsza i według [9] nie większa niż 0,0012%. Rozpuszczalność domieszek w roztworach stałych w temperaturze powietrza otoczenia obniża się praktycznie do 0%.



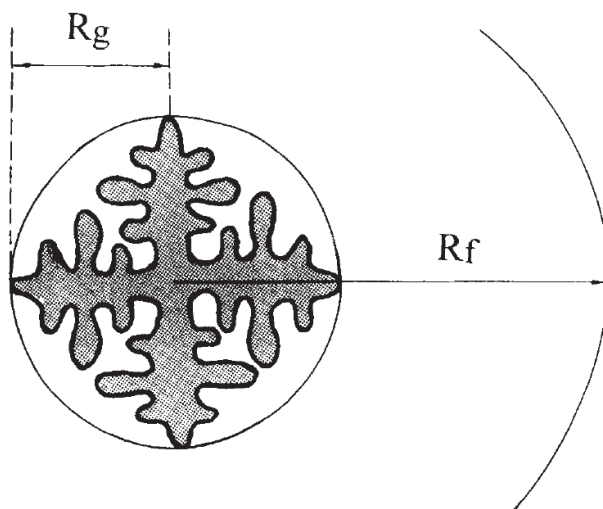
**Rys. 3.** Układ równowagi Al-Si [opracowanie własne według 9-12]

Proces krystalizacji siluminów podeutektycznych rozpoczyna się od wydzielenia z przechłodzonej względem linii likwidus cieczy dendrytów roztworu stałego  $\alpha(\text{Al})$ . W wyniku wydzielania się z cieczy oraz wzrostu dendrytów roztworu  $\alpha(\text{Al})$  ciecz ubożeje w krzem do momentu uzyskania składu eutektycznego, po czym następuje krystalizacja eutektyki  $\alpha(\text{Al}) + \beta(\text{Si})$ . Mikrostruktura siluminu podeutektycznego uzyskana w przedstawionym procesie krystalizacji składa się z pierwotnych dendrytów fazy  $\alpha(\text{Al})$  oraz eutektyki  $\alpha(\text{Al}) + \beta(\text{Si})$ . W przypadku stopu o eutektycznym stężeniu krzemu krystalizacja przebiega jednoetapowo. Bezpośrednio z cieczy w wyniku przemiany eutektycznej krystalizuje mieszanina eutektyczna  $\alpha(\text{Al}) + \beta(\text{Si})$ . Natomiast krystalizacja stopów nadeutektycznych rozpoczyna się od wydzielania się kryształów

roztworu  $\beta(\text{Si})$ . Ma to miejsce po obniżeniu temperatury cieczy poniżej linii likwidus. Pochłanianie przez wzrastające kryształy tej fazy atomów krzemu z cieczy powoduje jej ubożenie w ten pierwiastek aż do osiągnięcia stężenia eutektycznego. Wówczas rozpoczyna się krystalizacja eutektyki. Po zakończeniu przemiany eutektycznej w mikrostrukturze stopu oprócz eutektyki  $\alpha(\text{Al}) + \beta(\text{Si})$  występują również kryształy fazy  $\beta(\text{Si})$ .

W stopach Al-Si krystalizujących z przemianą eutektyczną po zakończeniu tej przemiany nie zachodzą już zmiany mikrostruktury. Mają natomiast miejsce procesy dyfuzyjne powodujące zmniejszanie stężenia domieszek w roztworach stałych siluminu zgodnie z liniami solvus  $\alpha(\text{Al})$  i solvus  $\beta(\text{Si})$ . Wielkość oraz postać wydzieleni poszczególnych faz w siluminie uzależniona jest od fizykochemicznego stanu ciekłego stopu oraz warunków odlewania. W siluminach bez dodatków stopowych krystalizujących w warunkach zbliżonych do równowagowych przyjmuje się, że faza  $\alpha(\text{Al})$  ma postać dendrytów, fazy  $\beta(\text{Si})$  kryształów ściannowych, natomiast mieszanina  $\alpha(\text{Al}) + \beta(\text{Si})$  eutektyki płytkowej.

Mechanizm wzrostu dendrytów  $\alpha(\text{Al})$  w dwuskładnikowych stopach aluminium przedstawiono w pracy [13]. Teoria ta zakłada, że po zarodkowaniu we wczesnym stadium wzrostu poszczególne kryształy dendrytyczne są od siebie oddzielone i mogą się swobodnie poruszać w cieczy. Dalszy wzrost dendrytów doprowadza do sytuacji zetknięcia się sąsiadujących kryształów ze sobą, zostaje wówczas zahamowana możliwość dalszego ich rozrost. Mówi się wówczas o uzyskaniu spójności sieci dendrytycznej. W tym momencie analizowany układ zaczyna zachowywać się w mniejszym stopniu jak ciecz, a w większym jak ciało stałe. Na rysunku 4 przedstawiono schemat przekroju sferycznego wzrostu dendrytu równoosiowego.



**Rys. 4.** Schemat przekroju sferycznego wzrostu dendrytu równoosiowego, gdzie:  $R_g$  – chwilowy promień sfery opisanej na dendrycie w przebiegu procesu jego wzrostu;  $R_f$  – promień sfery opisanej na dendrycie w chwili uzyskania spójności sieci dendrytycznej [13]



Na rys. 4 przedstawiono przekrój równoosiowego dendrytu wpisanego w sferę w pewnym etapie jego wzrostu. Chwilowa wielkość wzrastającego dendrytu charakteryzowana jest wielkością promienia sfery opisanej na tym dendrycie  $R_g$ . Wielkość ta jest zależna od czasu  $\tau$  i ulega zmianie w okresie od powstania zarodka dendrytu do uzyskania spójności sieci dendrytycznej. Natomiast  $R_f$  oznacza promień sfery opisanej na dendrycie w momencie uzyskania spójności sieci dendrytycznej. Wielkość  $R_f$  określa więc końcowy rozmiar dendrytu. Prędkość wzrostu dendrytu w pracach [13–15] opisano zależnością (1):

$$V = \frac{AD_L(\Delta t)^2}{\Gamma m C_0(k-1)} \quad (1)$$

gdzie:

- A – stała, której wartość przyjęto ( $A = 1/\pi^2$ ),
- $D_L$  – współczynnik dyfuzji w cieczy,
- $\Delta t$  – przechłodzenie na froncie krystalizacji,
- $\Gamma$  – współczynnik Gibbsa-Thomsona,
- m – kąt nachylenia linii likwidus,
- $C_0$  – początkowe stężenie substancji rozpuszczonej w cieczy,
- K – współczynnik rozkładu substancji rozpuszczonej.

Na podstawie zależności (1) można obliczyć promień sfery opisanej na dendrycie w danej chwili jego wzrostu według wzoru (2):

$$R_g = \int_0^\tau V d\tau \quad (2)$$

Przy założeniu, że gradient temperatury przed końcem dendrytu jest stały, a wzrost dendrytów jest ustalony przy określonym przechłodzeniu  $\Delta t$ , przyjęto, że człon  $dt/d\tau$  jest równoważny z  $d(\Delta t)/d\tau$ . Otrzymujemy zatem zależność  $d\tau = [d(\Delta t)/(dt/d\tau)]$ . Po podstawieniu jej wraz z (1) do (2) uzyskano zależność (3) określającą chwilową wielkość promienia  $R_g$ .

$$R_g = \frac{D_L(\Delta T)^3}{3\pi^2\Gamma m C_0(k-1)(dt/d\tau)} \quad (3)$$

W czasie wzrastania dendrytu zmienia się również objętościowa frakcja ziarna  $f_g$ . Jest to wielkość charakteryzująca udział chwilowej, zależnej od czasu objętości dendrytu w pełnej jego objętości, osiągniętej w chwili uzyskania spójności sieci dendrytycznej. Wielkość tą w pracy [13] opisano zależnością (4):

$$f_g = \left(\frac{R_g}{R_f}\right)^3 \quad (4)$$

W trakcie wzrostu dendrytu frakcja objętościowa zwiększa się osiągając wartość  $f_g = 1$  w momencie osiągnięcia przez dendryt pełnego rozmiaru, czyli gdy  $R_g = R_f$ . Po podstawieniu (3) do (4) uzyskuje się zależność (5):

$$f_g = \left(\frac{D_L(\Delta t)^3}{3\pi^2\Gamma R_f m C_0(1-k)(dt/d\tau)}\right)^3 \quad (5)$$

W trakcie wzrostu dendrytu nie jest on w pełni ciałem stałym, lecz układem stało-ciekłym. Wartość frakcji stałej dendrytów  $f_s$  jest mniejsza od frakcji objętościowej  $f_g$  aż do zakończenia procesu jego krystalizacji, a udział objętościowy fazy stałej w układzie zgodnie z wzorem (6) wynosi:

$$f_i = \frac{f_s}{f_g} \quad (6)$$

W pracy [16] podano, że udział objętościowy fazy stałej  $f_i$  dendrytu jest funkcją przesylenia krystalizującej końcówki dendrytu substancją rozpuszczoną  $\Omega$  oraz liczby Pécleta  $P_e$ . Przesycenie oraz liczbę Pécleta dla ziarna kulistego opisują odpowiednio zależności (7) i (8):

$$\Omega = \frac{C^* - C_0}{C^*(1-k)} \quad (7)$$

gdzie:  $C^*$  – stężenie substancji rozpuszczonej na końcu krystalizującego dendrytu.

$$P_e = \frac{VR_g}{2D_L} \quad (8)$$

W chwili osiągnięcia spójności sieci dendrytycznej ( $f_g = 1$ ) udział objętościowy fazy stałej  $f_i = f_s^*$ , gdzie  $f_s^*$  jest frakcją objętościową w pełni skryształizowanych dendrytów. Po uzyskaniu więc spójności sieci dendrytycznej końcową wielkość dendrytów opisuje zależność (9):

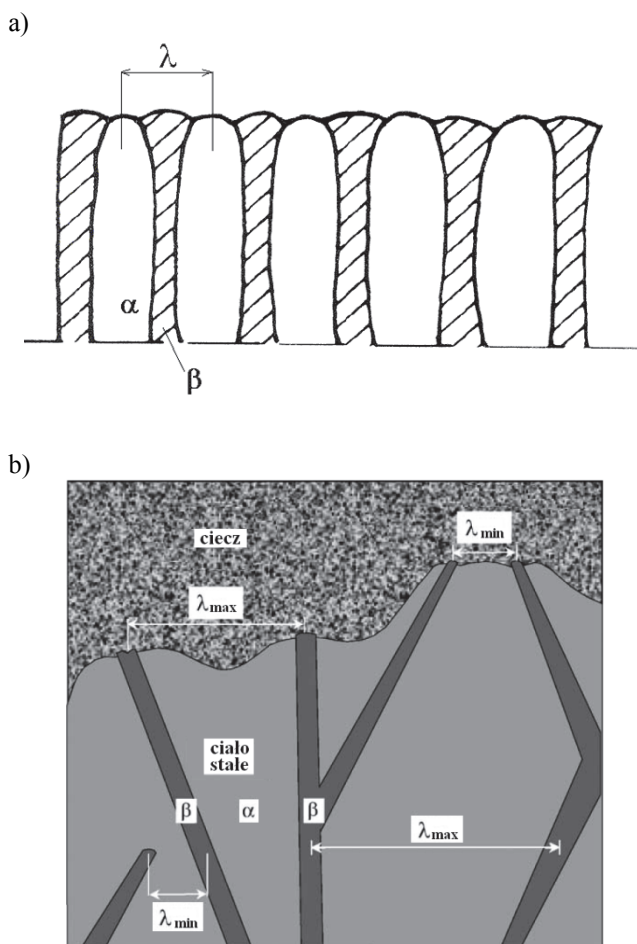
$$R_f = \frac{BD_L}{\pi^2 \Gamma \sqrt{\frac{dt}{d\tau}} m C_0 (k-1) t^*} \quad (9)$$

gdzie:  $B$  – stała,

$t^*$  – czas spajania sieci dendrytycznej uzależniony od zakresu temperatury krystalizacji dendrytów  $\Delta t^*$  oraz szybkości odprowadzania ciepła  $(dt/d\tau)$  podczas ich krystalizacji:  $t^* = [\Delta t^*/(dt/d\tau)]$ .

Z powyższych rozważań wynika, że spójność sieci dendrytycznej oraz udział zestalonych dendrytów w układzie  $f_s^*$  zależny jest w głównej mierze od szybkości wzrostu dendrytów i końcowej ich wielkości. Końcowa wielkość dendrytu będzie odwrotnie proporcjonalna między innymi do współczynnika wzrostu, szybkości chłodzenia i czasu spajania sieci dendrytycznej. Znaczącym czynnikiem będzie również nachylenie linii likwidus. W przypadku układu równowagi Al-Si, w którym nachylenie linii likwidus w zakresie krystalizacji dendrytów fazy  $\alpha(\text{Al})$  oraz zakres temperatury ich krystalizacji  $\Delta t^*$  jest stosunkowo duży, dendryty wzrastają stosunkowo wolno, a udział frakcji stałej  $f_s^*$  w stopie zwiększa się. Zwiększenie ilości substancji rozpuszczonej w cieczy spowoduje zmniejszenie szybkości wzrostu dendrytu oraz końcowej jego wielkości. Natomiast większa wartość współczynnika dyfuzji substancji rozpuszczonej przyspieszy wzrost dendrytu i spowoduje zwiększenie jego wielkości końcowej.

Eutektyka w siluminach ma na ogół postać płytkową. Rozróżnia się dwie postacie eutektyki płytkowej: regularną i nieregularną, których schemat kształtu frontu krystalizacji przedstawiono na rysunku 5 (a, b) [11, 17, 18].



**Rys. 5.** Schemat kształtu frontu krystalizacji eutektyki płytkowej:  
a) regularnej [11] i b) nieregularnej [17, 18];  
 $\lambda$  – odległość międzypłytkowa eutektyki regularnej;  
 $\lambda_{\min}$  i  $\lambda_{\max}$  – odpowiednio najmniejsze i największe odległości  
pomiędzy środkami płytek fazy  $\beta$  eutektyki nieregularnej

Obydwie przedstawione postacie eutektyki są typu ścianowo-nieścianowego. W stopach Al-Si rolę fazy ścianowej odgrywa roztwór  $\beta(\text{Si})$ , natomiast fazę nieścianową stanowi roztwór  $\alpha(\text{Al})$ . Eutektyka regularna składa się z naprzemiennie ułożonych płytek fazy  $\alpha(\text{Al})$  i  $\beta(\text{Si})$ . Podstawowym parametrem określającym stopień ziarnistości eutektyki jest odległość międzypłytkowa  $\lambda$ . W stosunku do eutektyki regularnej odległość tą zdefiniowano na rys. 5a. W przypadku eutektyki nieregularnej w związku ze zmieniającą się odległością pomiędzy sąsiadującymi płytkami fazy ścianowej  $\beta(\text{Si})$  stosuje się określenie średniej odległości międzypłytkowej  $\lambda_{\text{sr}}$ . Stanowi ona średnią arytmetyczną najmniejszych  $\lambda_{\min}$  i największych  $\lambda_{\max}$  odległości pomiędzy środkami płytek fazy  $\beta(\text{Si})$ . Odległości te przedstawiono na rysunku 5b. Front krystalizacji

eutektyki regularnej jest w przybliżeniu płaski. W eutektyce nieregularnej występuje charakterystyczne rozgałęzianie się fazy ścianowej  $\beta(\text{Si})$  oraz zgłębienie na fazie nieścianowej  $\alpha(\text{Al})$ . Rozgałęzianie się płytek krzemu spowodowane jest nietrwałością frontu krystalizacji eutektyki nieregularnej.

W pracy [19] podano, że na froncie krystalizacji faza  $\beta(\text{Si})$  wyprzedza fazę  $\alpha(\text{Al})$ . Prekursorami prac w zakresie opisu wzrostu eutektyki nieregularnej są Jackson i Hunt [20]. Zaproponowany przez nich model wzrostu eutektyki ujmuje zależność pomiędzy odległością między płytkową  $\lambda$ , która jest głównym parametrem geometrycznym eutektyki, a prędkością wzrostu eutektyki  $v$ . Opracowana przez nich zależność (10) ma następującą postać:

$$\lambda^2 v = \text{const} \quad (10)$$

Prawo wzrostu eutektyki w stopach Al-Si przy użyciu tej zależności interpretowało później wielu autorów, których wyniki zamieszczono w pracach [19, 21-23]. Bardziej dokładne względem zależności (10) lub rozbieżne z nią wyniki prawa wzrostu eutektyki, oparte na ogólnej zależności  $\lambda = f(v)$ , przedstawiają w swoich pracach inni autorzy. Hogan i Song [24] podają zależność  $\lambda^{2,19} v = A$ ; Napolitano i England [25] –  $\lambda^{1,92+2,03} v = A$ , a Elliott i Glenister [26] –  $\lambda^3 v = A$ , gdzie  $A$  jest stałą zależną od parametrów materiałowych. Z oklei Toloui i Hellawell [27]; Khan i Elliott [28] oraz Gündüz, Kaya, Çadirli i Özmen [18] w swoich pracach opierają opracowania prawa wzrostu eutektyki na ogólnej zależności  $\lambda = f(v, G)$ ; gdzie  $G$  – jest gradientem temperatury w cieczy na froncie krystalizacji. Catalina, Sen i Stefanescu we własnym opracowaniu tej zależności wprowadzają dodatkowo wielkość neutralnego gradientu temperatury  $G^*$  [29]. Zaproponowany przez nich zapis prawa wzrostu opisano wzorem (11):

$$\lambda^2 v = A \exp(-G/G^*) \quad (11)$$

Interesujące modele wzrostu eutektyki nieregularnej w stopach Al-Si prezentują Guzik i Kopyciński [30] oraz Wołczyński [31]. W pierwszej z wymienionych prac uwzględniono charakterystyczne zagłębienie frontu krystalizacji fazy  $\alpha(\text{Al})$  oraz wyprzedzenie tegoż frontu przez front krystalizacji fazy  $\beta(\text{Si})$ . Zapis opracowanego przez autorów prawa wzrostu opisano wzorem (12):

$$3\lambda^4(G^2 E'' + G E''' v) + \phi'^2 \lambda^2 (K_1 v + G E') = K_2 \phi'^4 \quad (12)$$

gdzie:

- $\lambda$  – średnia odległość między płytkową eutektyki nieregularnej,
- $K_1, K_2$  – stałe szacowane dla określonego stopu,
- $E', E''$  i  $E'''$  – współczynniki korygujące,
- $\phi'$  – parametr właściwy dla określonego materiału oraz warunków krystalizacji.

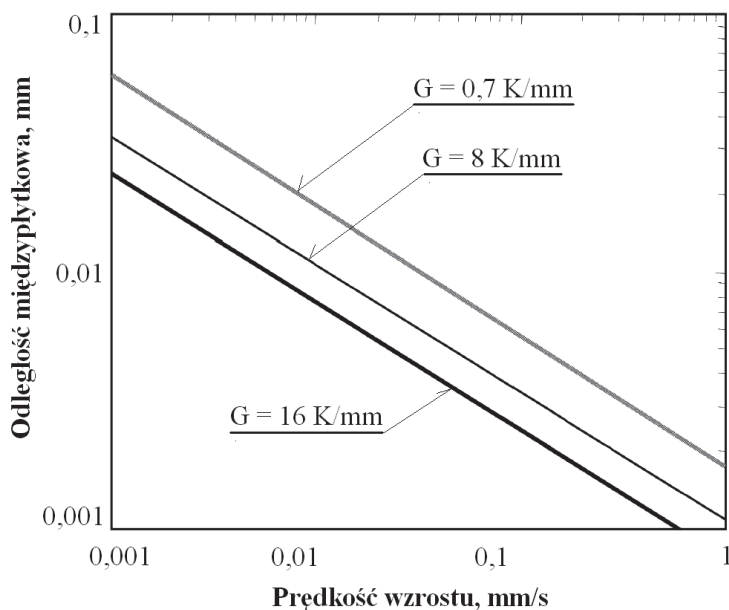
W drugiej z wymienionych prac do opracowania modelu zastosowano kryterium minimalnej produkcji entropii. Ostateczna postać prawa wzrostu eutektyki w tym przypadku ma postać:

$$\lambda = 0,5\lambda_{reg} + S_{\beta} + 0,5\lambda_{niereg} \quad (13)$$

gdzie:

- $\lambda_{reg}$  – odległość między płytkami regularnych obszarów eutektyki nieregularnej,
- $\lambda_{niereg}$  – marginalna długość fali zniekształcenia powierzchni rozdziału cieczo/ciało stałe fazy nieścianowej,
- $S_{\beta}$  – odległość charakteryzująca szerokość płytki fazy ścianowej definiowana marginalną długością fali.

Przedstawione prawa wzrostu eutektyki w stopach Al-Si mają w mniejszym bądź większym stopniu zróżnicowaną postać, jednak wynika z nich jednoznacznie, że rozdrobienie faz składowych eutektyki  $\alpha(\text{Al}) + \beta(\text{Si})$  jest silnie powiązane z szybkością wzrostu ziarna eutektycznego  $v$  oraz gradientem temperatury  $G$  na froncie jego krystalizacji. Ustalono, że odległości międzypłtkowe  $\lambda$  zmniejszają się przy zwiększających się wartościach prędkości  $v$  i gradientu  $G$ . Zależność tę przedstawiono graficznie na rysunku 6.



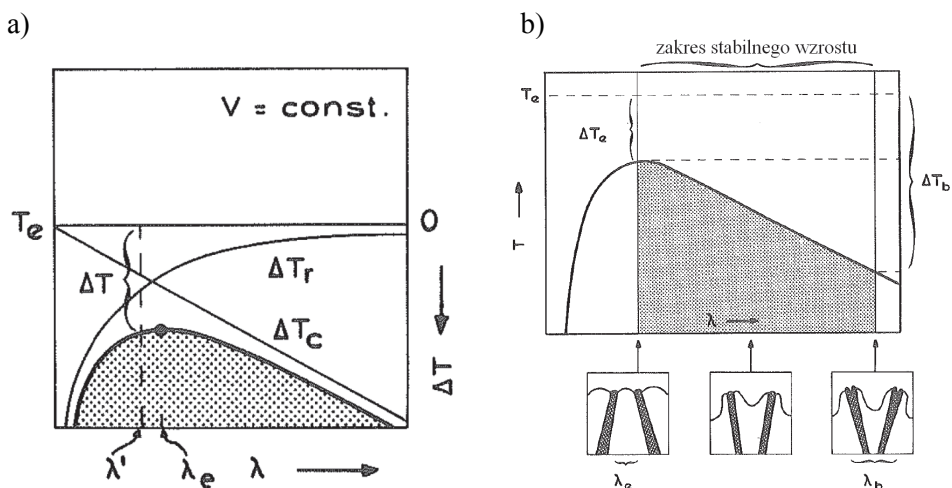
**Rys. 6.** Wpływ prędkości wzrostu ziarna eutektycznego  $v$  oraz gradientu temperatury na froncie krystalizacji  $G$  na odległość międzypłtkową  $\lambda$  [29]

W literaturze przedmiotu przedstawia się również zależności wiążące przechłodzenie na froncie krystalizacji ziarna eutektycznego z odległością międzypłtkową. Autorzy prac [17, 20, 30, 32] podają zależność (14):

$$\Delta T = K_1 v \lambda + K_2 / \lambda \quad (14)$$

gdzie:  $K_1$  i  $K_2$  – stałe zależne od parametrów materiałowych.

Autorzy prac [20 i 32] podają, że całkowite przechłodzenie frontu krystalizacji ziarna eutektycznego  $\Delta T$  jest sumą przechłodzenia stężeniowego  $\Delta T_c$  oraz przechłodzenia spowodowanego promieniem krzywizny frontu krystalizacji  $\Delta T_r$ . Na rysunku 7a przedstawiono relacje pomiędzy wielkością  $\lambda$  i całkowitym przechłodzeniem frontu krystalizacji  $\Delta T$  oraz jego składowymi, natomiast rysunek 7b przedstawia te zależności w zakresie stabilnego wzrostu eutektyki nieregularnej.



**Rys. 7.** Zależność przechłodzenia  $\Delta T = \Delta T_c + \Delta T_r$  od odległości międzyplytkowej  $\lambda$  [32]: a) w pełnym zakresie wzrostu eutektycznego oraz b) w zakresie stabilnego wzrostu eutektyki nieregularnej:  $\Delta T$  – całkowite przechłodzenie frontu krystalizacji,  $\Delta T_c$  – przechłodzenie stężeniowe,  $\Delta T_r$  – przechłodzenie spowodowanego promieniem krzywizny frontu krystalizacji,  $T_e$  – równowagowa temperatura przemiany eutektycznej,  $\Delta T_e$  – ekstremum przechłodzenia,  $\Delta T_b$  – przechłodzenie w momencie rozgałęziania się płytki fazy ścianowej,  $\lambda'$  – dowolna wartość zmieniającej się odległości międzyplytkowej,  $\lambda_e$  – odległość międzyplytkowa w ekstremum przechłodzenia,  $\lambda_b$  – odległość międzyplytkowa w momencie rozgałęziania się płytek;  $v$  – prędkość wzrostu ziarna eutektycznego

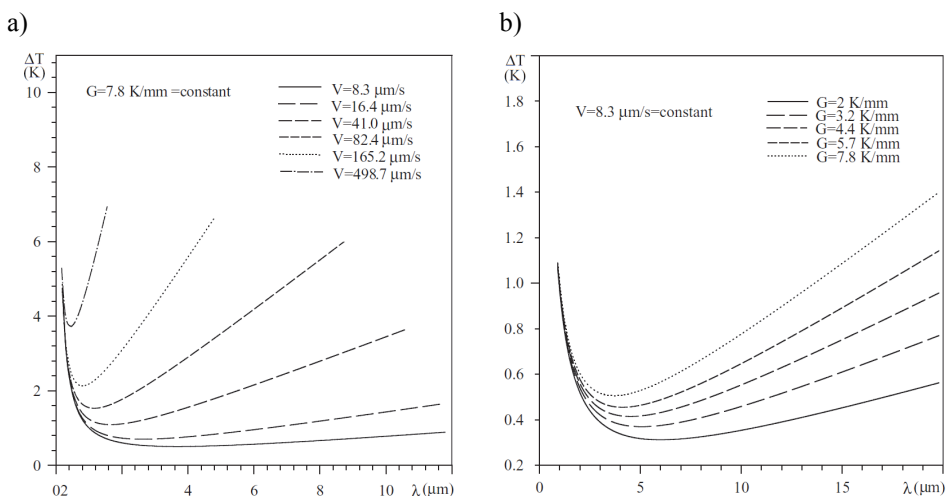
Z rys. 7a wynika, że wartości przechłodzenia stężeniowego  $\Delta T_c$  oraz wywołanego promieniem krzywizny frontu krystalizacji  $\Delta T_r$  zmieniają się w sposób przeciwny wraz ze zmianą odległości  $\lambda$ . Przy małych odległościach  $\lambda$  uzyskuje się duże przechłodzenie  $\Delta T_r$  i małe  $\Delta T_c$ . Zwiększenie odległości  $\lambda$  powoduje wzrost  $\Delta T_c$  oraz obniżenie  $\Delta T_r$ . Całkowite przechłodzenie uzyskuje minimum  $\Delta T = \Delta T_e$  przy odległości międzyplytkowej  $\lambda_e$ . Do tego momentu,

czyli gdy  $\lambda' < \lambda_e$  wzrost eutektyki determinowany jest głównie poprzez zjawiska kapilarne. Natomiast dla  $\lambda' > \lambda_e$  przechłodzenie stężeniowe  $\Delta T_c$  jest większe od kapilarnego  $\Delta T_r$  i o przebiegu wzrostu eutektyki w większym stopniu decyduje dyfuzja substancji rozpuszczonej. W przypadku eutektyki regularnej płytki fazy  $\beta(\text{Si})$  wzrastają zachowując stałą odległość międzypłytkową  $\lambda_e$ . W przypadku eutektyki nieregularnej, tak jak przedstawiono na rys. 7b, odległość pomiędzy płytkami fazy ścianowej zmienia się w zakresie od  $\lambda_e$  do  $\lambda_b$ . Sytuacja ta ma miejsce ze względu na różne kierunki wzrastania sąsiadujących płytek.

Przy wzroście rozbieżnym zwiększająca się odległość pomiędzy płytkami fazy ścianowej powoduje zwiększanie się stężenia krzemu przed frontem krystalizacji fazy nieścianowej, co z kolei doprowadza do powstania ujemnej krzywizny frontu krystalizacji tej fazy. Dalszy wzrost rozbieżny fazy  $\beta(\text{Si})$  powoduje osiągnięcie tak dużej odległości pomiędzy płytkami, że również na granicy rozdziału ciało stałe-ciecz tej fazy wystąpi wgłębienie. W takiej sytuacji pojedyncza płytka fazy  $\beta(\text{Si})$  może rozgałęziać się na dwie. W momencie rozgałęzienia uzyskuje się odległość międzypłytkową  $\lambda_b$ . Jest ona równa maksymalnej odległości międzypłytkowej eutektyki nieregularnej  $\lambda_{\max}$  oznaczonej na rys. 5b. Powstałe dwa odgałęzienia będą oddalać się od siebie, przybliżając się do sąsiadujących płytek oraz powodując wystąpienie wzrostu zbieżnego w tym obszarze.

Pochłanianie krzemu przez front krystalizacji zbliżających się do siebie płytek fazy ścianowej spowoduje zmniejszenie stężenia tego pierwiastka przed frontem krystalizacji eutektyki, co w konsekwencji spowoduje powstanie wypukłego frontu krystalizacji obu faz. Zwiększanie się krzywizny frontu i zmniejszanie segregacji przed nim krzemu oraz wynikające z tych zjawisk relacje pomiędzy przechłodzeniami  $\Delta T_c$  i  $\Delta T_r$ , prowadzą do uzyskania minimalnego przechłodzenia  $\Delta T_c$  przy odpowiadającej mu odległości międzypłytkowej  $\lambda_e$ . Minimalne zmniejszenie odległości międzypłytkowej poniżej wartości  $\lambda_e$  powoduje stosunkowo szybki wzrost przechłodzenia  $\Delta T_r$  i w konsekwencji obniżenie temperatury na froncie krystalizacji fazy ścianowej, prowadzące do zahamowania wzrostu jednej ze zbliżających się do siebie płytek. Przyjmuje się więc, że podczas krystalizacji eutektyki nieregularnej faza  $\beta(\text{Si})$  wzrasta z okresowo zmieniającą się odległością międzypłytkową w zakresie od  $\lambda_e$  do  $\lambda_b$ , a odległość  $\lambda_e$  (przedstawiona na rys. 7b) jest minimalną odległością międzypłytkową eutektyki nieregularnej  $\lambda_{\min}$  [32]. Na rysunku 8 (a, b) przedstawiono wpływ gradientu temperatury  $G$  oraz szybkości wzrostu  $v$  na przebieg wyznaczonych doświadczalnie dla stopu Al-Si krzywych  $\Delta T$ - $\lambda$  [18].

Z przedstawionych na rys. 8 (a, b) danych wynika, że zwiększanie zarówno szybkości wzrostu  $v$ , jak i gradientu  $G$  powoduje zwiększanie  $\Delta T$  oraz zmniejszenie odstępów międzypłytkowych  $\lambda$ . Wykazany związek pomiędzy  $v$ ,  $G$  i  $\Delta T$ , a odległością  $\lambda$  pozwala wnioskować, że zwiększenie intensyfikacji odprowadzania ciepła z siluminowych odlewów będzie skutkowało rozdrobnieniem wydzielen fazy składowych eutektyki  $\alpha(\text{Al}) + \beta(\text{Si})$  siluminów.



**Rys. 8.** Wpływ szybkości wzrostu ziarna eutektycznego  $v$  (a) oraz gradientu temperatury na froncie krystalizacji  $G$  (b) na przebieg krzywych  $\Delta T$ - $\lambda$  siluminu eutektycznego [18]

Innymi ważnymi zagadnieniami, związanymi z tworzeniem się ziaren eutektyki  $\alpha(\text{Al}) + \beta(\text{Si})$  siluminów, są warunki i miejsce zarodkowania, główny kierunek wzrastania ziarna oraz sekwencyjność krystalizacji faz składowych eutektyki. Liczni autorzy podają, że w przypadku siluminów podeutektycznych proces zarodkowania ziarna eutektycznego rozpoczyna się głównie w bliskim obszarze przy powierzchni dendrytów pierwotnej fazy  $\alpha(\text{Al})$  [11, 33-37] oraz że fazą początkową krystalizacji eutektyki jest  $\beta(\text{Si})$ . W takiej sytuacji dogodnymi warunkami do powstania zarodka ziarna eutektycznego są: występowanie w pobliżu dendrytu drobnego wydzielenia fazy mogącej stanowić podkładkę heterogenicznego zarodkowania ziarna eutektycznego, odpowiednio wysokie stężenie Si oraz wystarczające przechłodzenie cieczy w tym obszarze [36-38].

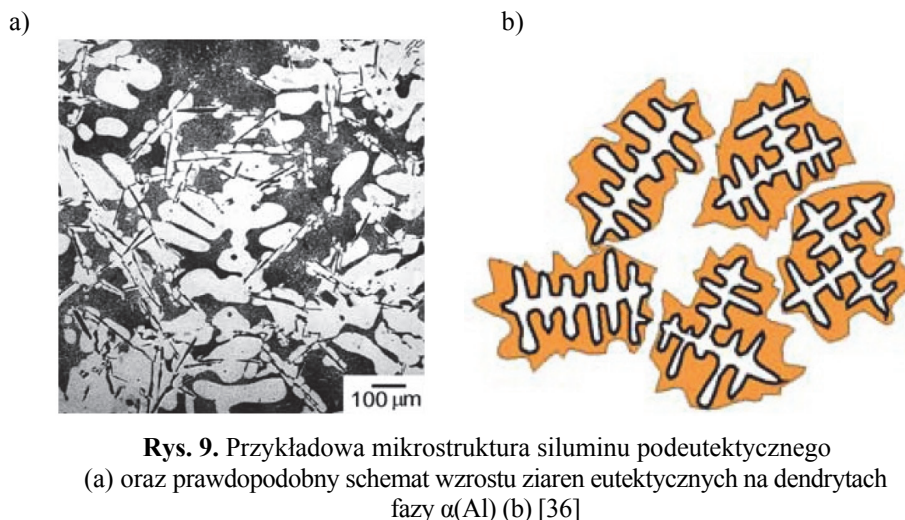
Podkładkę heterogenicznego zarodkowania eutektycznego krzemu najczęściej stanowi faza AIP [36, 37]. Krzem oraz faza AIP posiadają sześcienną sieć krystaliczną zbliżonym parametrem, który dla Si wynosi 5,431 Å, natomiast dla AIP 5,421 Å [37]. W innych przypadkach podkładki krystalizacji Si eutektycznego mogą tworzyć arsen, siarka, selen i tellur oraz tlenki i fazy zawierające żelazo [34, 37]. Częstki faz AIP powstają w siluminach ze względu na fakt występowania fosforu w większości stopów komercyjnych na poziomie 10-20 ppm [36]. Przy podanym stężeniu fosforu temperatura krystalizacji tych faz jest wyższa od 660°C i wraz ze zwiększaniem się stężenia fosforu w aluminium znacząco wzrasta [11, 39]. Dla stężenia około 0,01% P fazy te mogą występować nawet w temperaturze powyżej 1000°C. W związku z powyższym w siluminach w temperaturze przemiany eutektycznej cząstki fazy AIP powinny występować.

Zarodkowanie eutektyki zachodzi po ustaleniu się spójności sieci dendrytycznej, ale już procesy zachodzące podczas krystalizacji dendrytów mają wpływ na powstanie dogodnych warunków do zarodkowania ziarna eutektycznego. Front krystalizacji dendrytu podczas jego wzrostu przemieszcza się najintensywniej



wzdłuż osi ramion dendrytu, spychając do cieczy atomy krzemu oraz prawdopodobnie cząstki fazy AlP. Prowadzi to do uzyskania podwyższonego stężenia krzemu przed czołem ramion dendrytów w chwili osiągnięcia spójności sieci dendrytycznej. W tym obszarze występuje również duże prawdopodobieństwo wystąpienia cząstek fazy AlP. Spojona sieć dendrytów przewodzi również ciepło znacznie skuteczniej od cieczy, co wywołuje występowanie na końcach ramion dendrytów także gradientu temperatury, który może doprowadzić do przechłodzenia cieczy w tym obszarze. W związku z powyższym najbardziej prawdopodobnym miejscem zarodkowania ziarna eutektycznego w siluminach jest końcówka ramion dendrytu.

Po utworzeniu się zarodka płytki fazy  $\beta(\text{Si})$  w bezpośrednim sąsiedztwie dendrytów przenikanie ciepła będzie skierowane prostopadle do krzywizny powierzchni rozdziału faza stała-ciecz. Kierunek wzrostu ziarna eutektycznego będzie przeciwny do kierunku odprowadzania ciepła, więc front jego krystalizacji będzie początkowo oddalać się od dendrytu. Wzrastająca wzdłuż preferowanych kierunków płytka krzemu spycha do cieczy aluminium, wskutek czego ciecz otaczająca płytkę krzemu wzbogaca się w aluminium, tworząc w tym obszarze dogodne warunki do krystalizacji fazy  $\alpha(\text{Al})$ . Ponieważ krzem jest dobrym katalizatorem zarodkowania fazy  $\alpha(\text{Al})$ , to na płytce fazy  $\beta(\text{Si})$  będzie krystalizowała faza  $\alpha(\text{Al})$ . Zachodzący według podanego schematu wzrost ziarna eutektycznego może przebiegać do momentu uzyskania kontaktu z sąsiadującymi wzrastającymi ziarnami eutektycznymi. Przykładową mikrostrukturę siluminu podeutektycznego oraz prawdopodobny schemat wzrastania eutektyki na dendrytach fazy  $\alpha(\text{Al})$  przedstawiono na rysunku 9.

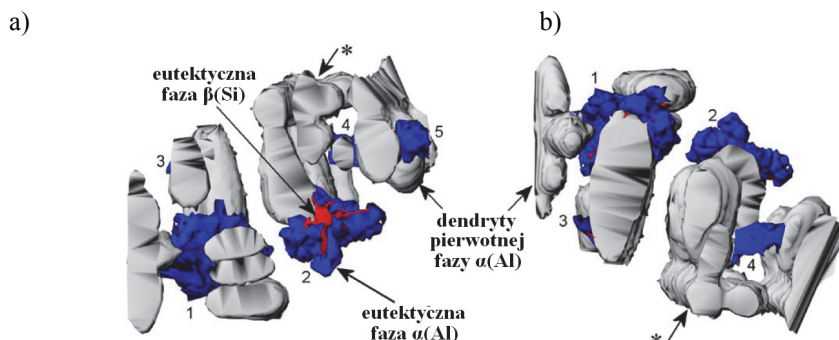


**Rys. 9.** Przykładowa mikrostruktura siluminu podeutektycznego

(a) oraz prawdopodobny schemat wzrostu ziaren eutektycznych na dendrytach fazy  $\alpha(\text{Al})$  (b) [36]

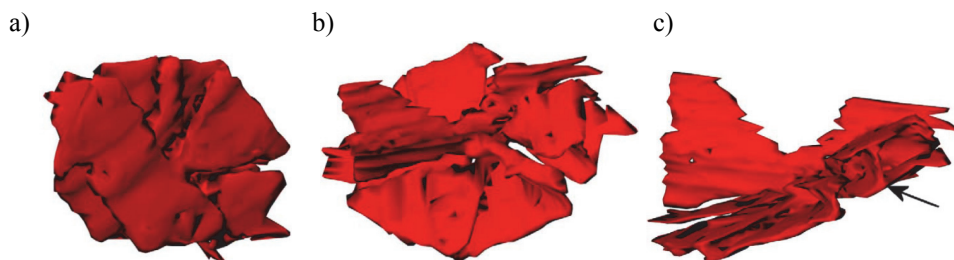
Opisany powyżej schemat zarodkowania i wzrostu eutektyki przedstawiono w pracach [36, 37]. Punktem wyjścia autorów do opracowania tego schematu było stworzenie komputerowej rekonstrukcji 3-D mikrostruktury obszaru powstawania ziarna eutektycznego na końcówkach dendrytów fazy  $\alpha(\text{Al})$ .

Do analizy użyto stopu  $\text{AlSi10}$ , którego mikrostrukturę zamrażano we wczesnej fazie tworzenia się ziarna eutektycznego. Próbkę badanego stopu poddawano sekwencyjnemu polerowaniu, pozwalającemu na uzyskanie kolejnych, blisko położonych względem siebie przekrojów analizowanych obszarów mikrostruktury siluminu. Przekroje te stanowiły podstawę do opracowania komputerowej rekonstrukcji trójwymiarowej obszaru powstawania ziaren eutektycznych, której przykład przedstawiono na rysunku 10.



**Rys. 10.** Trójwymiarowa rekonstrukcja zamrożonej mikrostruktury siluminu  $\text{AlSi10}$ : (a) i (b) różne rzuty analizowanego obszaru; (\*) – punkt referencyjny określający orientację rzutów względem siebie; 1, 2, 3, 4, 5 – kolejne niezależnie wzrastające ziarna eutektyczne [36, 37]

Dokonano również rekonstrukcji 3-D wydzielania eutektycznej fazy  $\beta(\text{Si})$ . Trzy rzuty zrekonstruowanego wydzielania przedstawiono na rysunku 11 (a-c).



**Rys. 11.** Trójwymiarowa rekonstrukcja wydzielania eutektycznej fazy  $\beta(\text{Si})$ : a), b) i c) – poszczególne rzuty przedstawiające analizowane wydzielanie; strzałka – rozgałęzienie płytek [36, 37]

Przedstawione wydzielanie ma postać kilku płytek tworzących ciągłą sieć rozgałęziającą się od widocznego w środku wydzielania (rys. 11b) wielobocznego kryształu. Na rys. 11c strzałką zaznaczono miejsce rozgałęzienia płytek fazy  $\beta(\text{Si})$ .

Udział objętościowy eutektyki  $\alpha(\text{Al}) + \beta(\text{Si})$  w komercyjnych siluminach podutektycznych wynosi na ogół 50–90%, w związku z tym proces krystalizacji eutektyki jest uważany za główny czynnik określający mikrostrukturę oraz wynikające z niej właściwości siluminu w stanie lanym.

Powszechnie wiadomo, że w siluminach nadeutektycznych jako pierwsza z cieczy krystalizuje tzw. pierwotna faza  $\beta(\text{Si})$ , nazywana często krzemem pierwotnym. Wielkość oraz kształt wydzielen krzemu pierwotnego uzależniona jest od warunków odlewania oraz składu chemicznego siluminu [40]. Najważniejszymi w tym zakresie warunkami odlewania są: temperatura przegrzania stopu, intensywność odprowadzania ciepła z odlewu oraz wynikające z nich wartości przechłodzenia i gradientu temperatury. Poprzez skład chemiczny rozumieć należy przede wszystkim zawartość krzemu w siluminie, ale również innych pierwiastków, w szczególności tych o charakterze modyfikującym. Czynniki te wpływają bezpośrednio na szybkość zarodkowania pierwotnych wydzielen krzemu oraz szybkość i charakter wzrostu tych wydzielen, a w konsekwencji na ich wielkość i kształt. Stwierdzono, że wielkość pierwotnych wydzielen krzemu zmniejsza się wraz ze zwiększaniem temperatury przegrzania siluminu [40, 41] oraz wzrostem szybkości jego studzenia podczas krzepnięcia [41, 42]. Szybkość odprowadzania ciepła może również istotnie wpłynąć na kształt wydzielen pierwotnego krzemu [43].

Kolejnym, bardzo istotnym czynnikiem wpływającym na wielkość i morfologię pierwotnego krzemu jest obecność fosforu w stopie. Pierwiastek ten, poprzez tworzenie podkładki ALP, zwiększa szybkość zarodkowania krzemu, powodując rozdrobnienie jego wydzielen oraz prowadzi do krystalizacji tych wydzielen w postaci wieloboku [40, 44, 45].

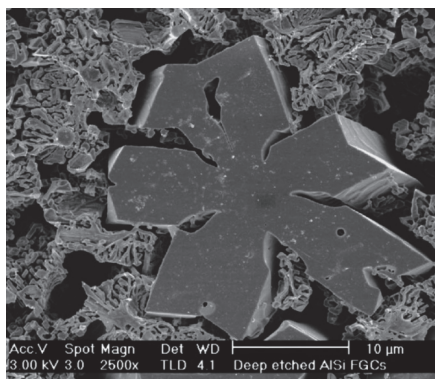
Pod względem budowy morfologicznej rozróżnia się sześć rodzajów pierwotnego krzemu [40]:

- typu pięcioramienna gwiazda,
- pierzasty,
- płytkowy,
- typu wielościan,
- dendrytyczny,
- sferoidalny.

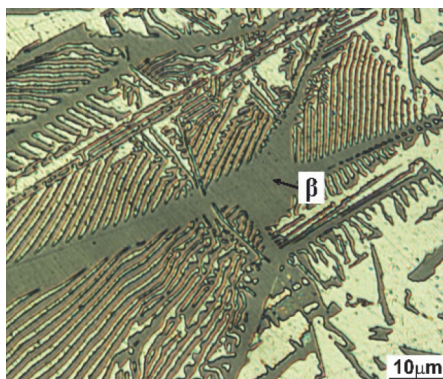
Trzy pierwsze z wymienionych odmian krzemu występują w siluminach niemodyfikowanych przy stosunkowo niedużych szybkościach odprowadzania ciepła podczas krystalizacji siluminu. Wystąpienie konkretnej odmiany morfologicznej krzemu z tej grupy uwarunkowane jest w głównej mierze zawartością krzemu w stopie oraz szybkością odprowadzania ciepła [40, 52]. Bardzo często występującą odmianą morfologiczną krzemu pierwotnego jest wielościan. Ma on najczęściej postać ośmioboku lub jego formę zbliżoną [40, 53]. Ta odmiana krzemu tworzy się głównie w stopach zawierających fosfor w szerokim zakresie prędkości wzrostu, choć sprzyjającą okolicznością jest stosowanie stosunkowo dużych prędkości. Krzem dendrytyczny występuje głównie w siluminach modyfikowanych strontem przy stosunkowo niskich szybkościach chłodzenia [40]. Sferoidalne wydzielania krzemu pierwotnego tworzą się w siluminach modyfikowanych nadmierną ilością sodu [40, 54].

Przykłady możliwych odmian morfologicznych krzemu pierwotnego w siluminach przedstawiono na rysunku 12 (a-f).

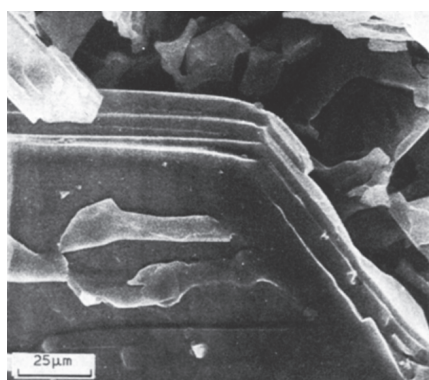
a)



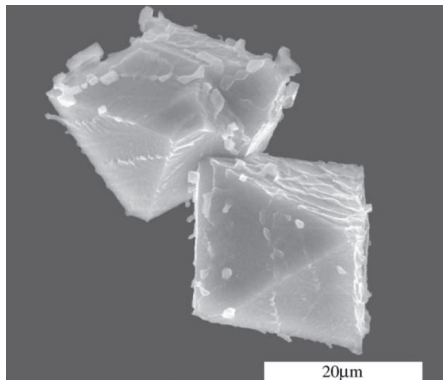
b)



c)



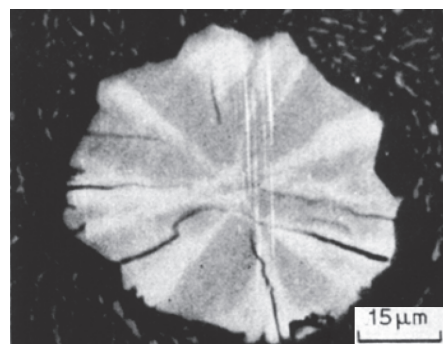
d)



e)



f)



**Rys. 12.** Możliwe odmiany morfologiczne wydzieliń pierwotnego krzemu:  
a) pięcioramienna gwiazda, b) pierzasty, c) płytkowy, d) wielobok, e) dendrytyczny  
i f) sferoidalny [40, 46-51]

## 2.1.1. Stosowanie dodatków stopowych

Skład chemiczny siluminów znajdujących się w obrocie handlowym często znacznie wykracza poza jego podstawowe pierwiastki, czyli Al i Si. Takie siluminy zwykle się nazywać wieloskładnikowymi. Norma PN-EN 1706 ujmuje 32 gatunki siluminów podzielonych na osiem grup o dość zbliżonym składzie chemicznym w obrębie grupy. Zmienność składu chemicznego siluminów w obrębie tych grup przedstawiono w tabeli 1.

**Tabela 1.** Zakres składu chemicznego w obrębie poszczególnych grup siluminów ujętych w PN-EN 1706

Grupa stopu	Skład chemiczny, %													Al
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Pb	Sn	Ti	Inne		
												Każdy	Razem	
AlSiMgTi	1,6÷2,4	0,60	0,10	0,30÷0,50	0,45÷0,65	-	0,05	0,10	0,05	0,05	0,05÷0,20	0,05	0,15	reszta
AlSi7Mg	6,5÷7,5	0,55	0,20	0,10÷0,35	0,20÷0,70	-	0,15	0,15	0,15	0,05	0,25	0,05	0,15	reszta
AlSi10Mg	9,0÷11,5	1,0	0,35	0,10÷0,80	0,10÷0,60	-	0,15	0,35	0,15	0,05	0,20	0,05	0,15	reszta
AlSi	8,0÷13,5	1,0	0,20	0,10÷0,55	0,45	-	0,10	0,30	0,10	0,05	0,20	0,05	0,25	reszta
AlSi5Cu	4,5÷7,5	1,0	0,2÷5,0	0,15÷0,65	0,65	0,15	0,45	2,0	0,30	0,15	0,25	0,05	0,35	reszta
AlSi9Cu	6,0÷12,5	1,3	0,8÷4,0	0,15÷0,65	0,65	0,15	0,55	3,0	0,35	0,15	0,25	0,05	0,25	reszta
AlSi(Cu)	10,5÷13,5	1,3	0,7÷1,2	0,05÷0,65	0,35	0,10	0,30	0,55	0,20	0,10	0,20	0,05	0,25	reszta
AlSiCuNiMg	10,5÷18,0	1,3	0,8÷5,0	0,35÷0,50	0,25÷1,5	-	1,3	1,5	-	0,15	0,25	0,05	0,25	reszta

Z danych przedstawionych w tab. 1 wynika, że zawartość krzemu w siluminach o zastosowaniu technicznym wynosi od 1,6 do około 18%, a najczęściej od 5 do 13,5%. Ze względu na zawartość krzemu oraz wynikające z niej warunki krystalizacji, siluminy dzieli się na trzy grupy: podeutektyczne (2-10% Si), okołoeutektyczne (10-13%) i nadeutektyczne (powyżej 13% Si). Wpływ przedstawionych w tab. 1 pierwiastków na właściwości stopów aluminium w ogólnym zarysie przedstawiono poniżej:

- Si – zwiększa właściwości wytrzymałościowe kosztem plastycznych, poprawia właściwości odlewnicze, takie jak leżność i rzadkopląnność oraz zmniejsza skurcz odlewniczy, zwiększa odporność na zużycie ścierne oraz korozję [11, 55, 56].
- Fe – na ogół traktowane jest w stopach aluminium jako zanieczyszczenie, tworzy ono z aluminium i krzemem fazy międzymetaliczne o morfologii iglastej, istotnie zwiększające kruchość stopu. Celowo wprowadza się ten pierwiastek do siluminów przeznaczonych do odlewania pod ciśnieniem, co ma na celu zmniejszenie potencjału chemicznego pomiędzy ciekłym stopem a stalową formą i prowadzi do zwiększenia trwałości formy [11, 55].

- Cu – wykazuje stosunkowo dużą rozpuszczalność w aluminium tworząc roztwór stały o większej wytrzymałości w stosunku do czystego aluminium; poprzez tworzenie fazy międzymetalicznej  $\text{Al}_2\text{Cu}$  umożliwia przeprowadzenie utwardzenia wydzieleniowego, zmniejsza skurcz odlewniczy, obniża odporność na korozję [11, 55, 56].
- Mn – w niewielkim stopniu zwiększa wytrzymałość oraz twardość stopu; w stopach zawierających również żelazo, które znacząco obniża wytrzymałość, zmniejsza jego szkodliwy wpływ [11, 55, 56].
- Mg – szczególnie w stopach zawierających również krzem zwiększa wytrzymałość na rozciąganie i twardość oraz umożliwia przeprowadzenie utwardzenia wydzieleniowego dzięki tworzeniu fazy  $\text{Mg}_2\text{Si}$  [11, 55, 56].
- Cr – zgodnie z PN-EN 1706 może występować w trzech grupach siluminów w ilości nieprzekraczającej 0,15%, jednak w większości stopów komercyjnych zawartość tego pierwiastka nie przekracza na ogół 0,03%. Dodawany w niewielkich ilościach może zwiększyć wytrzymałość siluminu oraz, podobnie jak mangan, niweluje w tych stopach niekorzystny wpływ żelaza [55, 57].
- Ni – może podwyższyć wytrzymałość oraz twardość, zwiększa odporność na korozję oraz żarowytrzymałość, a także zmniejsza współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej [11, 55, 56].
- Zn – zwiększa właściwości wytrzymałościowe oraz znacząco podwyższa skłonność do utwardzenia wydzieleniowego w stopach zawierających również Mg i Cu [11, 55, 56].
- Pb – nie wykazuje rozpuszczalności w aluminium w stanie stałym i krystalizuje w siluminach w postaci wydzieleni czystego metalu, może poprawić właściwości cienne oraz skrawalność stopu [55, 58].
- Sn – podobnie jak ołów, wydziela się w siluminach w czystej postaci metalicznej [59, 60], poprawia właściwości cienne i leżność stopu [61], obniża wytrzymałość na rozciąganie i granicę plastyczności podwyższając jednocześnie wydłużenie względne [62].
- Ti – jest pierwiastkiem o charakterze modyfikującym, powoduje zmniejszenie wielkości wydzieleni faz składowych siluminu, a w największym stopniu fazy  $\alpha(\text{Al})$  [11, 55].

Omówione powyżej dodatki, stosowane w siluminach, w istotny sposób wpływają na proces ich krystalizacji oraz uzyskaną mikrostrukturę w stosunku do stopów krystalizujących zgodnie z układem równowagi Al-Si. Pod względem wpływu na przebieg procesu krystalizacji oraz wynikającą z niego mikrostrukturę siluminów, przedstawione w tab. 1 dodatki można podzielić na pięć grup.



**Grupa 1.** Stanowią ją: miedź, magnez i nikiel. Są to pierwiastki, które tworzą fazy międzymetaliczne, wydzielające się jako fazy składowe złożonych eutektyk, krystalizujących w niższych temperaturach od eutektyki  $\alpha(\text{Al}) + \beta(\text{Si})$ .

**Grupa 2.** Do niej zaliczają się: Fe, Mn i Cr. Pierwiastki te również tworzą liczne fazy międzymetaliczne zarówno z aluminium, jak i krzemem, które występują jako składowe złożonych eutektyk krystalizujących w temperaturze niższej od eutektyki  $\alpha(\text{Al}) + \beta(\text{Si})$ . Jednak przy stosunkowo wysokiej zawartości żelaza, manganu i chromu w siluminie, fazy międzymetaliczne zawierające te pierwiastki mogą również krystalizować perytektycznie w temperaturze wyższej od krystalizacji eutektyki  $\alpha(\text{Al}) + \beta(\text{Si})$ .

**Grupa 3.** Tworzą ją pierwiastki o większym zakresie rozpuszczalności w aluminium w stanie stałym od zakresu stosowania w siluminach. W konsekwencji pierwiastki z tej grupy rozpuszczają się w fazie  $\alpha(\text{Al})$  i mogą prowadzić do jej umocnienia. Reprezentantem tej grupy w tab. 1 jest cynk, którego rozpuszczalność w aluminium w temperaturze powietrza otoczenia wynosi  $\sim 4\%$  wag. [11, 63], a zawartość w siluminach zgodnie z PN-EN 1706 nie przekracza  $3\%$  wag.

**Grupa 4.** Do tej grupy zalicza się ołów i cynę. Te pierwiastki wykazują brak rozpuszczalności w aluminium w stanie stałym [58, 59] oraz nie tworzą faz międzymetalicznych z aluminium i krzemem [64, 65]. Krystalizują w związku z powyższym w postaci czystego metalu.

**Grupa 5.** Są to pierwiastki o charakterze modyfikującym. W tab. 1 grupa ta reprezentowana jest przez tytan.

Stosowanie w siluminach wieloskładnikowych dodatków stopowych głównie z 1 i 2 grupy skutkuje wydzielaniem się w procesie ich krystalizacji faz międzymetalicznych. W zależności od rodzaju pierwiastków, ich zawartości w siluminie oraz warunków krystalizacji stopu fazy międzymetaliczne mogą posiadać różną morfologię i wielkość. Ich udział objętościowy może być również bardzo zróżnicowany. Fazy te w dużej mierze decydują o właściwościach mechanicznych i użytkowych siluminów. Również zakwalifikowany do grupy 5 tytan wykazuje zdolność do tworzenia faz międzymetalicznych w układzie Al-Ti. Fazy te charakteryzują się dużą dyspersją oraz stosunkowo małymi rozmiarami, a ich udział objętościowy w siluminie jest stosunkowo nieduży. W zamyśle twórców stopów mają one stanowić podłoże heterogenicznego zarodkowania faz składowych siluminu i w konsekwencji doprowadzić do rozdrobnienia składników jego mikrostruktury. Zestawienie stwierdzonych w mikrostrukturze siluminów faz międzymetalicznych oraz faz, które potencjalnie mogą w nich wystąpić, przedstawiono w tabeli 2.

**Tabela 2.** Zestawienie prawdopodobnych oraz występujących w wieloskładnikowych siluminach faz międzymetalicznych

Obecność dodatków stopowych	Możliwe fazy	Skład chemiczny, %	Liczba Pearsona lub typ sieci	Grupa przestrzenna	Literatura
Cu	$\Theta$ -Al <sub>2</sub> Cu	52,5÷53,9 Cu	<i>tI12</i>	<i>I4/mcm</i>	[11, 57, 66-92]
	Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub>	-	Regularna	-	[77]
Mg	M-Mg <sub>2</sub> Si	63,2 Mg; 36,8 Si	<i>cF12</i>	<i>Fm3m</i>	[11, 57, 66, 67, 69-71, 73-74, 76, 78, 81-86, 89-90, 92-94]
	Al <sub>8</sub> Mg <sub>5</sub>	-	-	-	[73]
Ni	$\epsilon$ -Al <sub>3</sub> Ni	42 Ni	<i>oP16</i>	<i>Pnmm</i>	[11, 57, 66-70, 76, 83, 95]
	Al <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub>	-	<i>hP5</i>	<i>P3m1</i>	[83]
Fe	Al <sub>7</sub> Fe	28,7÷41,5 Fe	<i>mC102</i>	<i>C2/m</i>	[10, 11, 95-96]
	Al <sub>13</sub> Fe <sub>4</sub>	-	<i>mC102</i>	<i>C2/m</i>	[82, 83, 97]
	Al <sub>3</sub> FeSi <sub>2</sub>	~16 Fe; 30,5÷38,0 Si	Tetragonalna	-	[98]
	Al <sub>4</sub> FeSi <sub>2</sub>	45,8÷48,8 Al; 25,9÷27,8 Fe; 25,3÷26,4 Si	Tetragonalna	-	[97-99]
	$\beta$ -Al <sub>4,5</sub> FeSi	65÷67 Al; ~16 Fe; 17-19 Si	<i>mC52</i>	<i>C2/c</i>	[98, 100-103]
	Al <sub>5</sub> Fe <sub>2</sub> Si	64,5÷66 Al; ~24,5 Fe; 9,5÷11 Si	<i>hP28</i>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	[71, 98-100]
	$\beta$ -Al <sub>5</sub> FeSi	58,9÷62,4 Al; 19,5÷33,0 Fe; 12,0÷15,8 Si	Jednoskośna	-	[57, 67, 69, 70, 73-75, 79, 81, 82, 84-88, 90, 93-98, 105-118]
	Al <sub>7,4</sub> Fe <sub>2</sub> Si	68,75÷71,25 Al; ~18,75 Fe; 10÷12,5 Si	<i>hP245</i>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	[97, 100, 101]
	$\alpha$ -Al <sub>8</sub> Fe <sub>2</sub> Si	56,0÷62,6 Al; 30,3÷33,0 Fe; 7,4÷11,0 Si	<i>hP244</i>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	[66, 71, 73, 82, 83, 93, 95-98, 103-105, 109, 113, 115, 116, 119]
	$\beta$ -Al <sub>9</sub> Fe <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	59,1 Al; 27,2 Fe; 13,7 Si	<i>mC52</i>	<i>C2/c</i>	[67, 82, 83, 97, 119]
	Al <sub>9</sub> Fe <sub>4</sub> Si <sub>3</sub>	57,5÷57,5 Al; ~24 Fe; 17÷18 Si	Heksagonalna	-	[100]
	Al <sub>12</sub> Fe <sub>3</sub> Si	-	Regularna	-	[11, 98, 103]
	Al <sub>12</sub> Fe <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	-	Regularna	-	[66, 115]
	Al <sub>12-15</sub> Fe <sub>3</sub> Si <sub>1-2</sub>	63,1÷63,5 Al; 27,0÷31,6 Fe; 5,3÷8,5 Si	Jednoskośna lub regularna	-	[97, 103]
	$\beta$ -Al <sub>15</sub> FeSi	-	Jednoskośna	-	[98]
Mn	Al <sub>6</sub> Mn	25,2 Mn	<i>oC28</i>	<i>Cmcm</i>	[10, 11, 82]
	Al <sub>6</sub> Mn <sub>2</sub> Si	-	Regularna	-	[81, 103]
	Al <sub>12</sub> Mn <sub>3</sub> Si	-	Regularna	-	[56, 98]
	Al <sub>15</sub> Mn <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	≤1,8 Fe; 27,7÷29,5 Mn; 10,2÷10,7 Si	Regularna	-	[90, 99, 103, 115]
Ti	Al <sub>3</sub> Ti	37 Ti	<i>tI8</i>	<i>I4/mmm</i>	[10,11,67]
Cu, Mg	Al <sub>2</sub> CuMg	-	<i>oC16</i>	<i>Cmcm</i>	[57, 72, 73, 81, 83, 99, 110]
	Q-Al <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> Mg <sub>9</sub> Si <sub>7</sub>	9,5 Cu; 42,9 Mg; 33,3 Si	-	-	[120, 121]



	Q-Al <sub>4</sub> Cu <sub>1</sub> Mg <sub>6</sub> Si <sub>6</sub>	5,9 Cu; 35,3 Mg; 35,3 Si	-	-	[120]
	Q-Al <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> Mg <sub>8</sub> Si <sub>7</sub>	9,5 Cu; 38,1 Mg; 33,3 Si	-	-	[120, 122]
	Q-Al <sub>5</sub> Cu <sub>2</sub> Mg <sub>8</sub> Si <sub>6</sub>	20,3 Cu; 31,1 Mg; 27 Si	Heksagonalna	-	[57, 67-70, 72-76, 81, 84, 90-92, 99, 110, 120]
	Q-Al <sub>5</sub> Cu <sub>3</sub> Mg <sub>8</sub> Si <sub>6</sub>	-	-	-	[87]
	Al <sub>6</sub> CuMg <sub>4</sub>	-	-	-	[73, 83, 99]
	$\pi$ -Al <sub>15</sub> Cu <sub>2</sub> Mg <sub>8</sub> Si <sub>6</sub>	-	-	-	[66]
Cu, Ni	$\delta$ -Al <sub>3</sub> CuNi	0,0÷31,2 Ni; 29,2÷60,0 Cu	Heksagonalna	<i>P3ml</i>	[66-70, 76]
	$\gamma$ -Al <sub>7</sub> Cu <sub>4</sub> Ni	38,7÷50,7 Cu; 11,8÷22,2 Ni	<i>hR42</i>	<i>R3m</i>	[67-70, 76, 78, 80, 83]
Fe, Cu	Al <sub>6</sub> (FeCu)	-	-	-	[73, 83]
	Al <sub>6</sub> FeCu <sub>2</sub>	-	-	-	[77]
	Al <sub>7</sub> FeCu	-	-	-	[110]
	Al <sub>7</sub> FeCu <sub>2</sub>	-	<i>tP40</i>	<i>P4/mnc</i>	[77, 83, 88]
	Al <sub>10</sub> FeCu <sub>10</sub>	-	-	-	[77, 132]
Fe, Mg	Al <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> Mg <sub>8</sub> Si <sub>6</sub>	-	-	-	[57]
	$\pi$ -Al <sub>8</sub> FeMg <sub>3</sub> Si <sub>6</sub>	10,9 Fe; 14,1 Mg; 32,9 Si	Heksagonalna	<i>P62m</i>	[66-71, 73-75, 81, 84-87, 93, 94, 99, 113]
	Al <sub>9</sub> FeMg <sub>3</sub> Si <sub>5</sub>	-	<i>hP18</i>	<i>P62m</i>	[83]
	$\pi$ -Al <sub>18</sub> Fe <sub>2</sub> Mg <sub>7</sub> Si <sub>10</sub>	-	<i>hP18</i>	<i>P62m</i>	[83, 110]
Fe, Ni	T-Al <sub>9</sub> FeNi	4,5÷14,0 Fe; 18÷28 Ni	<i>mP22</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	[68, 69, 76, 78, 83, 95]
Fe, Cr	Al <sub>13</sub> (FeCr) <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>	16÷19 Fe; 8÷9 Cr; 10÷11 Si	$\alpha$ (bcc)	-	[94, 113]
Fe, Mn	$\alpha$ -AlFeMnSi	-	-	-	[124-127]
	Al <sub>3</sub> (FeMn)Si <sub>2</sub>	-	Tetragonalna	-	[113]
	Al <sub>4</sub> (FeMn)Si <sub>2</sub>	-	-	-	[107]
	Al <sub>6</sub> (FeMn)	0÷12,9 Fe; 25,3÷12,6 Fe	-	-	[95, 99, 115, 124]
	Al <sub>8</sub> FeMnSi <sub>2</sub>	-	-	-	[128]
	Al <sub>12</sub> (FeMn) <sub>3</sub> Si	5,1÷28 Fe; 14÷24 Mn; 5÷12 Si	-	-	[90]
	$\alpha$ -Al <sub>15</sub> (FeMn) <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	0÷31 Fe; 1,5÷29 Mn; 8÷13 Si	Regularna	-	[57, 67, 71-73, 76, 78-80, 85, 86, 93, 95, 98, 99, 103-107, 109, 112-115, 129]
	Al <sub>16</sub> (FeMn) <sub>4</sub> Si <sub>3</sub>	10,4÷15,3 Fe; 14,6÷19,7 Mn; 10,4÷12,0 Si	-	-	[99]
	Al <sub>19</sub> Fe <sub>4</sub> MnSi	-	Regularna	-	[98]
	Al <sub>19</sub> (FeMn) <sub>5</sub> Si <sub>2</sub>	-	Regularna	-	[113]
Mn, Cu	Al <sub>20</sub> Mn <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub>	-	-	-	[115]
Fe, Cu, Ni	AlSiFeNiCu	-	-	-	[80]
Fe, Cu, Mn	Al <sub>6</sub> (FeMnCu)	-	-	-	[115]
	Al <sub>15</sub> (FeMnCu) <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	-	-	-	[115]
Fe, Mg, Mn	Al(FeMnMg)Si	-	-	-	[57]
Fe, Cr, Mn	$\beta$ -Al <sub>5</sub> (FeMnCr)Si	-	-	-	[115]
	Al <sub>12</sub> (FeMnCr) <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	-	-	-	[115]
	$\alpha$ -Al <sub>15</sub> (FeMnCr) <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	-	-	-	[66, 93, 96, 115]
Fe, Cu, Cr, Mn	Al <sub>19</sub> (FeM) <sub>5</sub> Si <sub>2</sub>	-	Regularna	<i>lm3</i>	[116]
	M – Cu, Mn lub Cr	-	-	-	-
	Al(FeM)Si	-	-	-	[90]

Wystąpienie określonych faz międzymetalicznych w siluminie uwarunkowane jest w głównej mierze jego składem chemicznym oraz warunkami przeprowadzenia procesu odlewniczego. W literaturze przedmiotu przedstawiono opisy krystalizacji wieloskładnikowych siluminów podeutektycznych o składzie zmieniającym się w zakresie przedstawionym w tabeli 3 [75, 79, 80, 84-87, 90, 106, 109, 111, 112, 118, 126].

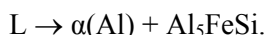
**Tabela 3.** Zakres składu chemicznego analizowanych wieloskładnikowych siluminów podeutektycznych

Skład chemiczny, %							
Si	Cu	Mg	Ni	Fe	Mn	Cr	Zn
5,2÷10,1	0,36÷3,6	0,07÷0,66	< 0,5	0,1÷1,2	0,17÷0,8	< 0,02	0,05÷1,0

Proces krystalizacji siluminów o takim zakresie składu chemicznego przebiega wieloetapowo. Możliwe etapy krystalizacji siluminów przedstawiono poniżej. Uszeregowano je według malejącej temperatury zachodzenia początku reakcji.

**Etap 1.** Krystalizacja pierwotna dendrytów roztworu stałego  $\alpha(\text{Al})$ .

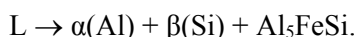
**Etap 2.** Krystalizacja eutektyki podwójnej zawierającej fazy międzymetaliczne o wysokiej zawartości żelaza:



**Etap 3.** Krystalizacja eutektyki podwójnej aluminowo – krzemowej:



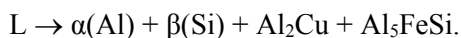
**Etap 4.** Krystalizacja eutektyki potrójnej zawierającej fazy bogate w żelazo:



**Etap 5.** Krystalizacja złożonej eutektyki zawierającej fazy międzymetaliczne bogate w magnez:



**Etap 6.** Krystalizacja złożonej eutektyki zawierającej fazy międzymetaliczne bogate w miedź i żelazo:

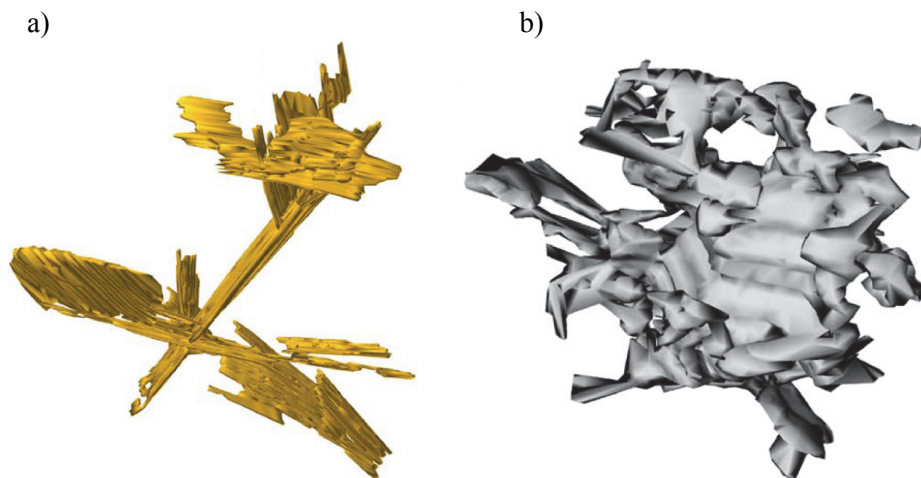


**Etap 7.** Krystalizacja złożonej eutektyki zawierającej fazy międzymetaliczne bogate w miedź:



Możliwość wystąpienia poszczególnych etapów w procesie krystalizacji siluminu jest zależna głównie od jego składu chemicznego. Podane reakcje oraz fazy powstające w kolejnych etapach procesu krystalizacji są najczęściej opisywanymi w literaturze. W analizowanym zakresie składu chemicznego

(tab. 3) mogą tworzyć się również inne fazy międzymetaliczne spośród przedstawionych w tab. 2. Jednoczesna obecność w siluminie żelaza i manganu może spowodować wystąpienie w jego mikrostrukturze fazy  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{FeMn})_3\text{Si}_2$  o morfologii opisywanej często jako „chińskie pismo”, zamiast płytowej fazy  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$  [57, 71, 85, 96, 106, 109, 112, 130]. Trójwymiarową rekonstrukcję wydzielen tych faz przedstawiono na rysunku 13 (a, b).



**Rys. 13.** (a, b) Trójwymiarowa rekonstrukcja wydzielen fazy bogatych w żelazo:  
a) – płytowej  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$  i b) – posiadającej morfologię „chińskiego pisma”  
 $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{FeMn})_3\text{Si}_2$  [71, 109]

Fazy te mogą również występować w siluminie jednocześnie [112]. Jako warunek powstania w siluminie fazy  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{FeMn})_3\text{Si}_2$  podaje się minimalny stosunek zawartości  $\text{Mn/Fe} = 0,5$  [71, 96, 130]. W pracach [11, 127] opisano proces tworzenia się w siluminach faz międzymetalicznych z układów Al-Fe-Si oraz Al-Fe-Si-Mn pierwotnie lub przedeutektycznie w wyniku przemian perytektycznych. Sytuacja taka może wystąpić przy zwiększonej zawartości Fe i Mn w siluminie w stosunku do składu podanego w tab. 2. Jest ogólnie wiadomym, że duże rozmiary faz międzymetalicznych oraz rozwinięta w przestrzeni ich morfologia niekorzystnie wpływają na właściwości wytrzymałościowe siluminów. Takie cechy posiadają w głównej mierze fazy międzymetaliczne, powstające w początkowych etapach procesu krystalizacji siluminu, w szczególności w wyższym zakresie temperatury od krystalizacji eutektyki  $\alpha(\text{Al}) + \beta(\text{Si})$ . Fazy międzymetaliczne, występujące jako fazy składowe złożonych eutektyk krystalizujących po eutektyce aluminiowo-krzemowej, charakteryzują się znacznie większym rozdrobnieniem i ich wpływ na właściwości siluminu określa się jako mniej szkodliwy. Szczególnie szkodliwe, powodujące dużą kruchość stopu oraz zmniejszenie jego wytrzymałości i właściwości plastycznych [11], są krystalizujące w wyższym zakresie temperatury od eutektyki aluminiowo-krzemowej płytowe wydzielania fazy  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ . Szkodliwy wpływ żelaza w siluminach można ograniczyć poprzez oddziaływanie na jego skład

chemiczny lub stosowanie odpowiednich warunków odlewania. W zakresie oddziaływania na skład chemiczny siluminu stosuje się ograniczanie ilości żelaza w stopie oraz wprowadzanie pierwiastków powodujących krystalizację bogatych w żelazo faz o morfologii mniej szkodliwej od płytowej fazy  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ . Krytyczny poziom żelaza w siluminie uzależnia się od zawartości w nim krzemu i opisuje się następującą zależnością [71] (15):

$$Fe_{kr} \approx 0,075 * [\%wag.Si] - 0,05. \quad (15)$$

Za fazę mniej szkodliwą od płytkowej  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$  uznaje się wspomnianą wcześniej  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{FeMn})_3\text{Si}_2$  o morfologii „chińskiego pisma” [71, 130]. Podobnym działaniem do manganu, powodującym krystalizację bogatych w żelazo faz międzymetalicznych o takiej morfologii, charakteryzują się również inne pierwiastki, takie jak: Be, Cu, Cr, Co, Li, Mo, Ni, V i W [90, 106, 111, 113, 130]. Jednak wprowadzenie do siluminu stosunkowo dużej ilości głównie Mn i Cr może spowodować pierwotną krystalizację faz międzymetalicznych  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{FeMn})_3\text{Si}_2$  lub  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{FeMnCr})_3\text{Si}_2$  o morfologii zbliżonej do ścianowej [109]. Fazy te posiadają większą gęstość w stosunku do cieczy, z której się wydzielają. Podczas krystalizacji pierwotnej, czyli przed wytworzeniem się i zestaleniem sieci dendrytycznej, może dojść do segregacji grawitacyjnej powodującej opadanie wydzielen tych faz na dno tygla [85, 96, 106]. To zagrożenie dotyczy głównie technologii odlewniczych, w których ciekły silumin przed zalaniem formy przetrzymuje się w piecach podgrzewczych w stosunkowo niskiej temperaturze.

W obszarze warunków odlewania najistotniejszymi czynnikami łagodzącymi szkodliwy wpływ żelaza są temperatura przegrzania siluminu oraz intensywność odprowadzania ciepła podczas jego krystalizacji [109, 130]. Zastosowanie wysokich wartości temperatury przegrzania oraz intensywnego chłodzenia powoduje krystalizację fazy  $\alpha\text{-Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$  o morfologii „chińskiego pisma”, mniej szkodliwej dla właściwości siluminu w porównaniu z  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ . Interesujące podejście do ograniczania szkodliwego wpływu płytkowych wydzielen tej fazy przedstawili autorzy pracy [131]. Nie polega ono na zastąpieniu w mikrostrukturze siluminu fazy  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$  fazami o korzystniejszej morfologii, lecz na zmniejszeniu rozmiarów płytkowych wydzielen tej fazy. Efekt ten został uzyskany na drodze, wymuszonego polem elektromagnetycznym, konwekcyjnego mieszania ciekłego siluminu przed frontem jego kierunkowej krystalizacji.

Oprócz stosowania dodatków stopowych wykorzystuje się szereg innych sposobów wpływania na właściwości siluminów. Oddziaływania na stop prowadzące do poprawy jego określonych właściwości można realizować zarówno na etapie przygotowywania ciekłego stopu, podczas procesu jego krystalizacji, jak również po wykonaniu odlewu na drodze obróbki cieplnej. Najbardziej rozpowszechnionymi rodzajami zabiegów, przeprowadzanych na ciekłym siluminie, są rafinacja i modyfikacja. Bardzo istotnym czynnikiem wpływającym na przebieg procesu krystalizacji siluminów, warunkującym zarówno postać uzyskanej mikrostruktury oraz wynikające z niej właściwości

stopu, jest intensywność odprowadzania ciepła z krystalizującego odlewu. Powszechnie stosowanym procesem obróbki cieplnej siluminów jest tzw. utwardzenie wydzieleniowe.

### 2.1.2. Rafinacja

Rafinacja polega na oczyszczaniu ciekłego siluminu z wodoru, związków chemicznych typu tlenki, borki czy azotki, pierwiastków szkodliwych, takich jak: Li, Be i Ca oraz nadmiaru Na, Sr czy Mg [11]. Rafinację przeprowadza się głównie poprzez przedmuchiwanie ciekłego siluminu gazami obojętnymi lub ich mieszaninami, które powoduje pochłanianie wodoru przez pęcherzyki gazu przepływającego przez stop, oraz poprzez wprowadzanie do siluminu związków chemicznych wiążących zanieczyszczenia. Do rafinowania siluminów wykorzystuje się również ultradźwięki, infradźwięki, zmienne pole elektromagnetyczne, próżnię oraz podwyższone ciśnienie [11, 132].

### 2.1.3. Modyfikacja

Modyfikacja ma na celu stworzenie dogodnych warunków do krystalizacji siluminów o rozdrobnionej mikrostrukturze lub korzystnej morfologii wydzieleni faz składowych jego mikrostruktury, głównie krzemu. Modyfikacja siluminów podutektycznych i okołoutektycznych polega na zmianie morfologii krzemu eutektycznego z płytkowej na włóknistą lub zmniejszeniu odległości międzyfazowej  $\lambda$  eutektyki  $\alpha + \beta$  [11, 37, 133].

Morfologię krzemu eutektycznego w postaci cienkich włókien uzyskuje się poprzez wprowadzenie do siluminu sodu lub strontu [11, 134, 135]. Zaletą strontu w porównaniu z sodem jest jego długotrwałe działanie. Jego zdolność do modyfikowania morfologii Si utrzymuje się nawet po kilkakrotnym przetopieniu. Najczęściej stosowanym modyfikatorem zmniejszającym odległość międzyfazową eutektyki  $\alpha + \beta$  jest antymon. Modyfikacja zarówno Sr, jak i Sb powoduje istotne zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia względnego oraz w stosunkowo niedużym stopniu poprawia twardość siluminu [11, 133].

Dodatkowo siluminy, w których mikrostrukturze występują dendryty roztworu stałego  $\alpha(\text{Al})$ , można poddać modyfikacji tytanem i borem. Zarówno tytan [134, 135], jak i bor [136] posiadają zdolność do modyfikowania dendrytów  $\alpha(\text{Al})$ . Najlepsze efekty modyfikujące daje jednak jednoczesne stosowanie tych pierwiastków. Odpowiedni dodatek Ti i B powoduje efektywne zmniejszenie rozmiarów dendrytów  $\alpha(\text{Al})$  [11, 133-135, 137]. Modyfikacja siluminów nadeutektycznych polega na zmniejszeniu rozmiarów kryształów krzemu pierwotnego oraz równomiernym ich rozłożeniu w mikrostrukturze odlewu. Rozdrobnienie kryształów pierwotnego krzemu polepsza skrawalność siluminu. Efekt modyfikacji uzyskuje się poprzez wprowadzenie do siluminu fosforu, który w reakcji z aluminium tworzy fazę AlP, stanowiącą podkładkę krystalizacji kryształów Si. Ponieważ kryształy pierwotnego krzemu mogą

występować w siluminach okołoeutektycznych, to również te siluminy można poddawać modyfikacji fosforem [11, 133, 137].

#### **2.1.4. Intensyfikacja odprowadzania ciepła**

Intensyfikacja odprowadzania ciepła z krystalizującego stopu powiązana jest ze zwiększeniem szybkości zarodkowania co prowadzi do uzyskania w stopie mikrostruktury drobnoziarnistej, a w konsekwencji powoduje poprawę właściwości wytrzymałościowych stopu. Siluminy uważane są za stopy o dużej wrażliwości na szybkość odprowadzania ciepła podczas krystalizacji. Zbyt małe szybkości odprowadzania ciepła prowadzą do tworzenia się dużych płytowych kryształów krzemu eutektycznego co powoduje dużą kruchość stopu i uzyskiwanie stosunkowo niskich właściwości wytrzymałościowych. Z tego powodu siluminy odlewa się głównie do form metalowych: grawitacyjnie do kokili lub pod ciśnieniem. Znacznie rzadziej odlewa się je do form piaskowych i skorupowych, które to technologie charakteryzują się znacznie mniej intensywnym odprowadzaniem ciepła podczas krystalizacji odlewu. Dodatkowym czynnikiem intensyfikującym odprowadzanie ciepła podczas krystalizacji odlewu w formie metalowej jest jej chłodzenie. W przypadku form ciśnieniowych stosuje się zazwyczaj zamknięte układy chłodzenia, czyli strukturę kanałów, przez które przepuszcza się ciecz chłodzącą intensyfikującą odprowadzanie ciepła z odlewu. W odlewaniu kokilowym na ogół stosuje się chłodzenie zewnętrznej powierzchni kokili, powodujące zwiększenie gradientu temperatury pomiędzy tą powierzchnią i wnątką formy, czyli w rezultacie powierzchnią odlewu. Jako czynnik chłodzący najczęściej stosuje się sprężone powietrze, wodę lub mgłę wodną [47, 138].

#### **2.1.5. Utwardzanie wydzieleniowe siluminów**

Utwardzanie wydzieleniowe jest procesem obróbki cieplnej składającym się z dwóch zabiegów, którymi są przesycanie i starzenie. Przesycanie polega na nagrzaniu stopu do temperatury nieznacznie niższej od temperatury solidus, wyżarzeniu w niej i szybkim ostudzeniu w wodzie. Podczas przesycania siluminu roztwór stały  $\alpha(\text{Al})$  w wyniku procesów dyfuzyjnych zachodzących a etapie wyżarzania bogaci się w krzem oraz inne domieszki występujące w siluminie do wartości zbliżonej do równowagowej w temperaturze wyżarzania.

Szybkie ochłodzenie siluminu do temperatury otoczenia powoduje uzyskanie metastabilnego, przesyconego roztworu stałego  $\alpha(\text{Al})$ . Ponieważ stabilną mikrostrukturę w tej temperaturze stanowi mieszanina nieprzesyconego roztworu stałego  $\alpha(\text{Al})$  oraz faz międzymetalicznych, jakie mogą tworzyć Al i Si wraz pozostałymi domieszkami występującymi w siluminie, uruchamiają się procesy dyfuzyjne prowadzące do wydzielenia się z roztworu stałego faz w postaci nierównowagowej, powodujące znaczne umocnienie stopu. Proces ten może zachodzić w temperaturze powietrza otoczenia, nazywany jest wówczas starzeniem naturalnym lub samorzutnym, a jego przebieg jest długotrwały.

W praktyce, w celu przyspieszenia procesu dyfuzyjnego, najczęściej stosuje się starzenie sztuczne, które jest drugim zabiegiem technologicznym procesu umocnienia wydzieleniowego. Realizuje się go poprzez podgrzanie przesyconego siluminu do temperatury niższej od granicznej rozpuszczalności, wygrzanie w niej i następnie studzenie w powietrzu otoczenia. Oczekiwanym efektem starzenia jest wydzielenie się z roztworu stałego drobno-dyspersyjnych, koherentnych z osnową faz międzymetalicznych, które odgrywają w siluminie rolę faz umacniających zgodnie z mechanizmem Orowana. Podstawowym warunkiem, jaki musi być spełniony do przeprowadzenia starzenia, jest zmienna rozpuszczalność domieszek w roztworze stałym, zachodząca wraz z obniżeniem temperatury. W siluminach głównymi pierwiastkami stosowanymi w celu uzyskania faz umacniających w opisywanym procesie są magnez i miedź. Umocniającymi fazami, jakie uzyskuje się w siluminie, są nierównowagowe fazy krystalizujące głównie w układach Mg-Si, Al-Cu i Al-Cu-Mg. Utwardzenie wydzieleniowe siluminów powoduje zwiększenie ich wytrzymałości na rozciąganie oraz twardości kosztem właściwości plastycznych. Na polepszenie właściwości wytrzymałościowych siluminów istotny wpływ mają również, nieopisane wcześniej, zmiany morfologiczne kryształów Si zachodzące podczas wyżarzania do przesykania. Zmiany te polegają na uzyskaniu bardziej zwartej morfologii kształtów Si wskutek procesów ich koagulacji i koalescencji, które mają miejsce w trakcie wyżarzania [11, 56, 139].

#### **2.1.6. Aktualne tendencje rozwojowe**

Obecne prace, mające na celu poprawienie właściwości użytkowe stopów Al-Si, dotyczą w głównej mierze stosowania w charakterze modyfikatorów pierwiastków z grupy lantanowców oraz metali przejściowych. Z grupy lantanowców badane są między innymi: La [140, 141], Ce [141], Sm [142], Eu [143], Gd [144], Er [145, 146] czy Yb [147, 148]. Wymienione pierwiastki lub ich mieszaniny, stosowane w odpowiedniej ilości, zmniejszają wielkość wydzieleni krzemu eutektycznego lub też zmieniają ich morfologię na bardziej zwartą. Pierwiastkom tym przypisuje się również możliwość korzystnego wpływania na morfologię fazy  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi. Podobne oddziaływanie na mikrostrukturę stopów Al-Si wywierają metale przejściowe, takie jak: Nb [149, 150], Zr [151, 152] czy Sc [151-153].

Prowadzone są również badania mające na celu poprawę skuteczności obróbki cieplnej siluminów, ukierunkowane zarówno na umocnienie wydzieleniowe, jak również poprawę morfologii krzemu eutektycznego. W zakresie umocnienia wydzieleniowego dokonuje się ciągłej optymalizacji parametrów przesykania i starzenia [139] oraz stosowania nowych dodatków, tworzących fazy umacniające [154]. Natomiast poprawę morfologii krzemu eutektycznego, polegającą na pełnej sferoidyzacji jego wydzieleni, można uzyskać w wyniku przeprowadzenia obróbki wysokotemperaturowej, o charakterystyce zbliżonej do przesykania. Skuteczność sferoidyzacji jest tu mocno powiązana z uprzednio przeprowadzonym procesem odlewania [155].

## 2.2. Technologie odlewania siluminów

Zgodnie z PN-EN 1706 siluminy można odlewać do form piaskowych, do kokili, metodą wytapianych modeli woskowych oraz pod ciśnieniem. Ze względu na dużą wrażliwość tych stopów na szybkość odprowadzania ciepła z odlewu i wynikającą z niej tendencję do tworzenia się gruboziarnistej mikrostruktury przy stosunkowo małych prędkościach odprowadzania ciepła, preferuje się jednak technologie odlewania siluminów z wykorzystaniem form metalowych. Spośród wymienionych technologii odlewania formę metalową stosuje się w odlewaniu kokilowym oraz ciśnieniowym. Wysoka jakość odlewów ciśnieniowych w zakresie dokładności wymiarowej, jakości powierzchni, jak i uzyskiwanych dobrych właściwości tworzywa odlewniczego predestynuje tą technologię do odlewania siluminów w każdym technologicznie uzasadnionym przypadku.

Odlewanie pod ciśnieniem jest technologią bardzo zmechanizowaną, realizuje się je przy użyciu maszyn ciśnieniowych. Maszyny te różnią się konstrukcyjnie głównie pod względem rodzaju komory prasowania, sposobu wywierania ciśnienia oraz ułożenia osi komory ciśnieniowej. Głównym zadaniem maszyn jest realizacja dwóch zasadniczych etapów procesu odlewania ciśnieniowego, którymi są: wypełnianie formy ciekłym stopem oraz doprasowanie stopu podczas krzepnięcia. Proces wypełniania wnęki formy ciśnieniowej przebiega bardzo dynamicznie. Prędkość stopu w szczelinie wlewowej osiąga około 100 m/s lub więcej, a struga ciekłego metalu ulega rozbiciu lub nawet rozpyleniu.

Po wypełnieniu wnęki formy ciekłym metalem, masywna forma ciśnieniowa o dużej przewodności cieplnej powoduje bardzo intensywny przebieg procesu krystalizacji stopu. Pietrowski w pracy [11] podaje, że w początkowym etapie krystalizacji pod ciśnieniem szybkość odprowadzania ciepła wynosi około 100°C/s. Podczas krzepnięcia stopu realizowane jest jego doprasowanie, które polega na wywieraniu tłokiem na krzepnący metal ciśnienia 200-300 MPa [132]. Wartość ciśnienia nie jest jednakowa w pełnym przedziale czasu doprasowania. Największe ciśnienie uzyskuje się w początkowej fazie, następnie, na skutek skurczu objętościowego krystalizującego stopu, ciśnienie ulega znaczącemu obniżeniu [11]. Doprasowanie powoduje polepszenie struktury stopu, zwiększenie jego właściwości mechanicznych, zmniejszenie porowatości skurczowej oraz okluzji gazowej, a także polepszenie odwzorowania kształtu odlewu [132].

W przypadku siluminów podwyższone ciśnienie powoduje zmiany temperatury topnienia jego podstawowych pierwiastków składowych. Przy wzroście ciśnienia temperatura topnienia aluminium ulega podwyższeniu, a krzemu obniża się [133, 156, 157]. Zmianom ulegają również temperatury i stężenia układu równowagi Al-Si. Wraz ze wzrostem ciśnienia punkt eutektyczny przemieszcza się w kierunku większych wartości temperatury oraz większego stężenia krzemu [156-159]. Stopień tych zmian zgodnie z pracą [156] wynosi odpowiednio 2,6°C i 0,34% at. na 100 MPa. Natomiast autorzy prac [158, 159] podają, że przy podwyższeniu ciśnienia od 0 do 28000 MPa przyrosty temperatury przemiany eutektycznej oraz stężenia Si w punkcie eutektycznym



wynoszą odpowiednio 2,96°C i 0,22% at. na 100 MPa. Oprócz wzrostu stężenia krzemu w eutektyce ma miejsce również podwyższenie rozpuszczalności tego pierwiastka w roztworze stałym  $\alpha(\text{Al})$ . Podwyższenie ciśnienia jest również czynnikiem powodującym przechłodzenie ciekłego stopu, prowadzącym do rozdrobnienia jego mikrostruktury [156 i 157].

Proces krystalizacji siluminów, zróżnicowany pod względem zawartości w nich Si, opisał Pietrowski [11]. Autor podaje, że oprócz ciśnienia i intensywności odprowadzania ciepła z odlewu kolejnymi cechami technologii odlewania pod ciśnieniem, mającymi istotny wpływ na proces krystalizacji stopu są: stosunkowo długie przetrzymywanie nisko przegrzanego metalu w piecu podgrzewczym, stosunkowo niska temperatura odlewania oraz znaczące ochłodzenie metalu po wlewniu do komory prasowania. Takie warunki mogą doprowadzić do występowania nie w pełni rozpuszczonego krzemu w ciekłym metalu oraz powodują występowanie mikroobszarów o podwyższonym stężeniu tego pierwiastka. W przypadku siluminów okołoeutektycznych, proces ich krystalizacji rozpoczyna się w tych obszarach od wydzielania się niewielkiej ilości kryształów krzemu, co prowadzi do ubożenia cieczy w krzem. Ze względu na to oraz skokowy wzrost ciśnienia w początkowej fazie doprasowania, powodujący przemieszczenie punktu eutektycznego w kierunku większego stężenia Si, dochodzi do krystalizacji fazy  $\alpha(\text{Al})$ . Po osiągnięciu temperatury eutektycznej ma miejsce krystalizacja eutektyki  $\alpha(\text{Al}) + \beta(\text{Si})$ .

Krystalizacja siluminów podeutektycznych, bez względu na zmiany wartości ciśnienia na etapie doprasowania, rozpoczyna się od krystalizacji fazy  $\alpha(\text{Al})$ , po której krystalizuje eutektyka  $\alpha(\text{Al}) + \beta(\text{Si})$ . Siluminy nadeutektyczne zaczynają krystalizować od wydzielania się kryształów krzemu, które z powodu skoku ciśnienia w początkowej fazie doprasowania mogą zostać otoczone fazą  $\alpha(\text{Al})$ . Następnie krystalizuje eutektyka  $\alpha(\text{Al}) + \beta(\text{Si})$  [11]. W przypadku siluminów wieloskładnikowych, które mogą zawierać dodatki: Cu, Fe, Mn, Mg, Ni i Cr; w zależności od poziomu ich zawartości może dojść do krystalizacji faz międzymetalicznych zawierających te pierwiastki. Fazy te mogą krystalizować eutektycznie lub przedeutektycznie. Jak wynika z przedstawionego opisu, charakterystyczną cechą mikrostruktury odlewów ciśnieniowych jest jej drobnoziarnistość. Jednak przebywanie nisko-przegrzanego metalu w komorze prasowania przed przyłożeniem ciśnienia może doprowadzić do wydzielenia się stosunkowo dużych pierwotnych wydzieleń dendrytów  $\alpha(\text{Al})$ , kryształów krzemu lub faz międzymetalicznych.

### **2.3. Siluminy do odlewania pod ciśnieniem: charakterystyka powszechnie stosowanych stopów oraz rola dodatków stopowych**

W tabeli 4 przedstawiono zestawienie gatunków oraz skład chemiczny siluminów do odlewania pod ciśnieniem według PN-EN 1706.

Przedstawione w tab. 4 gatunki siluminów są na ogół stopami nieznacznie pod- oraz około eutektycznymi. Wyjątek stanowi nadeutektyczny silumin gatunku EN AC-Al Si17Cu4Mg. W stosunku do siluminów przeznaczonych do odlewania w formach piaskowych i ceramicznych oraz kokilach, w siluminach odlewanych pod ciśnieniem dopuszcza się większą zawartość zanieczyszczeń, a w szczególności Fe [71,132]. Przy stosunkowo wysokiej prędkości odprowadzania ciepła podczas krystalizacji odlewu ciśnieniowego, powodującej duże rozdrobnienie składników mikrostruktury siluminu, niekorzystny wpływ bogatych w żelazo faz międzymetalicznych uznaje się za mniej szkodliwy. Ten stan rzeczy współgra z korzystnym wpływem żelaza na przedłużenie trwałości formy ciśnieniowej.

Zgodnie z PN-EN 1706, bezpośrednio po odlaniu pod ciśnieniem wytrzymałość na rozciąganie  $R_m$  wymienionych w tab. 4 gatunków siluminów mieści się w zakresie 220-260 MPa, natomiast umowna granica ich plastyczności  $R_{p0,2}$  wynosi od 120 do 160 MPa. Ich wydłużenie względne  $A$  jest na ogół  $\leq 1\%$ . Tylko dwa z wymienionych stopów o najmniejszej zawartości żelaza i również niskiej zawartości miedzi posiadają wyższe wartości wydłużenia względnego. Są to siluminy gatunku EN AC-Al Si9 i EN AC-Al Si10MnMg, dla których parametr ten wynosi odpowiednio 2 i 5%. Twardość siluminów odlewanych pod ciśnieniem zmienia się w dość dużym zakresie od 55 do 90 HBW. Największy wpływ na uzyskane wartości ma stężenie Si, Cu i Fe. Zwiększenie zawartości tych pierwiastków w siluminie zwiększa jego twardość. Twardość w zakresie 55÷70 HBW posiadają siluminy o zawartości miedzi mniejszej od  $\sim 1\%$ , natomiast  $\sim 80$  HBW posiadają stopy zawierające 2÷4% Cu. Najwyższą twardością, równą 90 HBW, charakteryzuje się jedyny w analizowanej grupie silumin nadeutektyczny EN AC-Al Si17Cu4Mg.

Tabela 4. Zestawienie gatunków oraz skład chemiczny siluminów do odlewania pod ciśnieniem według PN-EN 1706

Grupa stopu	Oznaczenie		Skład chemiczny, % wag.													
	Numerycz- ne	Na podstawie symboli chemicznych	Si	F	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Pb	Sn	Ti	Inne		
														Każdy	Razem	
AlSi10Mg	EN AC-43400	EN AC-Al Si10Mg(Fe)	9,0÷11,0 (0,45÷0,9)	1,0 (0,20)	0,10 (0,08)	0,55	0,20÷0,50 (0,25÷0,50)	-	0,15	0,15	0,15	0,05	0,20 (0,15)	0,05	0,15	Resztia
	EN AC-43500	EN AC-Al Si10MnMg	9,0÷11,5	0,25 (0,20)	0,05 (0,03)	0,40÷0,80	0,10÷0,60 (0,15÷0,60)	-	-	0,07	-	-	0,20 (0,15)	0,05	0,15	Resztia
	EN AC-44300	EN AC-Al Si12(Fe)(a)	10,5÷13,5	1,0 (0,45÷0,9)	0,10 (0,08)	0,55	-	-	-	0,15	-	-	0,15	0,05	0,25	Resztia
AlSi	EN AC-44400	EN AC-Al Si9	8,0÷11,0	0,65 (0,55)	0,10 (0,08)	0,50	0,10	-	0,05	0,15	0,05	0,05	0,15	0,05	0,15	Resztia
	EN AC-44500	EN AC-Al Si12(Fe)(b)	10,5÷13,5	1,0 (0,45÷0,9)	0,20 (0,18)	0,55	0,40	-	-	0,30	-	-	0,15	0,05	0,25	Resztia
	EN AC-46000	EN AC-Al Si9Cu3(Fe)	8,0÷11,0	1,3 (0,6÷1,1)	2,0÷4,0	0,55	0,05÷0,55 (0,15÷0,55)	0,15	0,55	1,2	0,35	0,15	0,25 (0,20)	0,05	0,25	Resztia
AlSi9Cu	EN AC-46100	EN AC-Al Si11Cu2(Fe)	10,0÷12,0	1,1 (0,45÷1,0)	1,5÷2,5	0,55	0,30	0,15	0,45	1,7	0,25	0,15	0,25 (0,20)	0,05	0,25	Resztia
	EN AC-46200	EN AC-Al Si8Cu3	7,5÷9,5	0,8 (0,7)	2,0÷3,5	0,15÷0,65	0,05÷0,55 (0,15÷0,55)	-	0,35	1,2	0,25	0,15	0,25 (0,20)	0,05	0,25	Resztia
	EN AC-46500	EN AC-Al Si9Cu3(Fe)(Zn)	8,0÷11,0	1,3 (0,6÷1,2)	2,0÷4,0	0,55	0,05÷0,55 (0,15÷0,55)	0,15	0,55	3,0	0,35	0,15	0,25 (0,20)	0,05	0,25	Resztia
AlSi(Cu)	EN AC-47100	EN AC-Al Si12Cu1(Fe)	10,5÷13,5	1,3 (0,6÷1,1)	0,7÷1,2	0,55	0,35	0,10	0,30	0,55	0,20	0,10	0,20 (0,15)	0,05	0,25	Resztia
AlSiCuNiMg	EN AC-48100	EN AC-Al Si17Cu4Mg	16,0÷18,0	1,3 (1,0)	4,0÷5,0	0,50	0,25÷0,65 (0,45÷0,65)	-	0,30	1,5	-	0,15	0,25 (0,20)	0,05	0,25	Resztia

Uwaga 1. Wartości liczbowe w nawiasach dotyczą składów chemicznych gąsek, gdy różnią się od wartości określonych dla odlewów.

Uwaga 2. Granice określają wartości maksymalne, o ile nie są przedstawione jako zakresy.

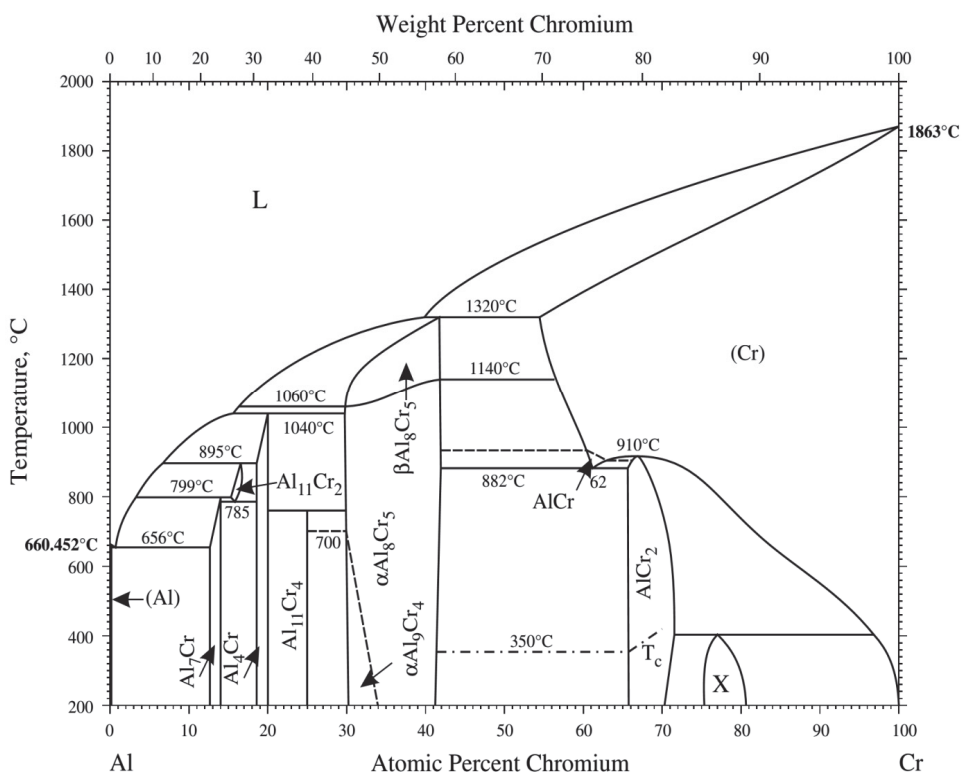
## 2.4. Siluminy z dodatkiem Cr, Mo, V i W: wpływ poszczególnych dodatków na mikrostrukturę i właściwości siluminów

Szczególną grupę dodatków, które można wprowadzić do siluminów, stanowią tak zwane pierwiastki wysokotopliwe, takie jak Cr, Mo, V i W. Układy równowagi Al-Cr, Al-Mo, Al-V i Al-W przedstawiono na rysunkach 14-17, natomiast zakresy składu chemicznego oraz parametry krystalograficzne faz krystalizujących w tych układach przedstawiono w tabelach 5-8 [10, 160-163].

Z zaprezentowanych układów równowagi wynika, że analizowane pierwiastki wysokotopliwe charakteryzują się brakiem rozpuszczalności lub znikomą rozpuszczalnością w aluminium w stanie stałym. Według [160] Cr nie rozpuszcza się w Al, natomiast według [10] rozpuszczalność Cr w Al jest znikoma i wynosi 0,71% w temperaturze 661,5°C. Molibden i wolfram nie wykazują żadnej rozpuszczalności w Al [10, 161]; natomiast V w Al maksymalnie 0,6% mas (0,3% at) [10]. Rozpuszczalność aluminium w Cr, Mo, V i W jest istotnie większa. Maksymalna rozpuszczalność Al w Cr występuje w temperaturze 1320°C i wynosi 45,5% [160], w molibdenie natomiast największa rozpuszczalność aluminium wynosi 20%, co ma miejsce w temperaturze około 2150°C [161]. Maksymalna rozpuszczalność aluminium w wanadzie wynosi 54% at. w temperaturze około 1670°C, natomiast w W jest stosunkowo mała i wynosi 2,2% w temperaturze 1302°C [10].

Bardzo ograniczona rozpuszczalność analizowanych dodatków wysokotopliwych w aluminium powoduje zagrożenie wydzielania się szeregu faz międzymetalicznych w mikrostrukturze siluminów zawierających te dodatki. Z układu równowagi Al-Cr (rys. 16) wynika, że fazy:  $\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5$ ,  $\text{Al}_4\text{Cr}$ ,  $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$  oraz  $\text{Al}_7\text{Cr}$  tworzą się w wyniku przemian perytektycznych, zachodzących w temperaturze odpowiednio: 1320°C, 1040°C, 895°C oraz 799°C. Fazy  $\text{AlCr}_2$ ,  $\text{Al}_{11}\text{Cr}_4$  oraz X tworzą się w wyniku przemian perytektoidalnych w temperaturze odpowiednio: 910°C, 760°C oraz ~400°C. Fazy międzymetaliczne w układzie Al-Mo (rys. 15) powstają głównie w wyniku przemian perytektycznych. Są nimi fazy:  $\text{Al}_{12}\text{Mo}$ ,  $\beta\text{Al}_5\text{Mo}$ ,  $\alpha\text{Al}_5\text{Mo}$ ,  $\text{Al}_{22}\text{Mo}_5$ ,  $\text{Al}_{17}\text{Mo}_4$ ,  $\text{Al}_4\text{Mo}$ ,  $\text{Al}_3\text{Mo}$ ,  $\text{Al}_{63}\text{Mo}_{37}$ ,  $\text{AlMo}$  i  $\text{AlMo}_3$ . Oprócz nich w układzie tym występuje jeszcze jedna faza  $\text{Al}_8\text{Mo}_3$ , krystalizująca z cieczy w temperaturze 1546°C (punkt kongruentny przy stężeniu Mo około 27,3% at.).

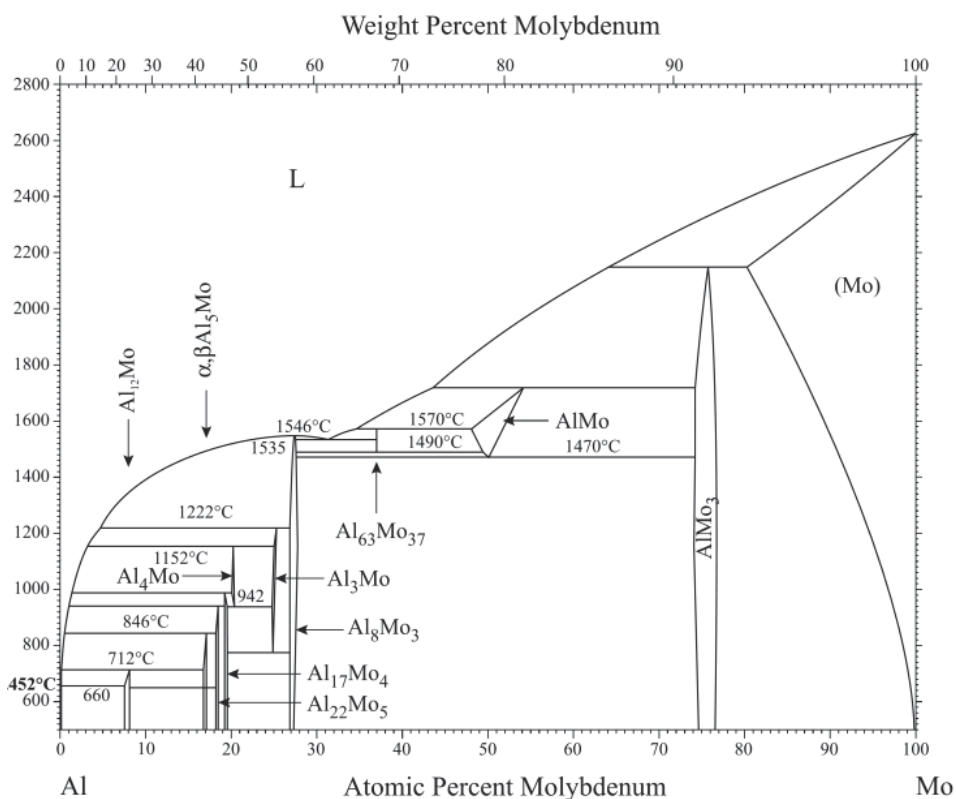
Również w układach równowagi Al-V (rys. 16) i Al-W (rys. 17) krystalizują perytektycznie fazy międzymetaliczne. W układzie Al-V występuje 6 przemian perytektycznych, w wyniku których powstają fazy:  $\text{Al}_{21}\text{V}_2$ ,  $\text{Al}_{45}\text{V}_7$ ,  $\text{Al}_{23}\text{V}_4$ ,  $\text{Al}_3\text{V}$ ,  $\text{Al}_8\text{V}_5$ ,  $\text{AlV}_3$ . W układzie Al-W zachodzą trzy przemiany perytektyczne, w wyniku których tworzą się fazy opisane na rys. 17 i tab. 8 jako  $\gamma$ ,  $\delta$  i  $\epsilon$ . Przemiany te zachodzą odpowiednio w temperaturze: 697°C, 871°C oraz 1327°C.



**Rys. 14.** Układ równowagi fazowej Al-Cr [160]

**Tabela 5.** Rodzaje faz w układzie Al-Cr i ich parametry krystalograficzne [160]

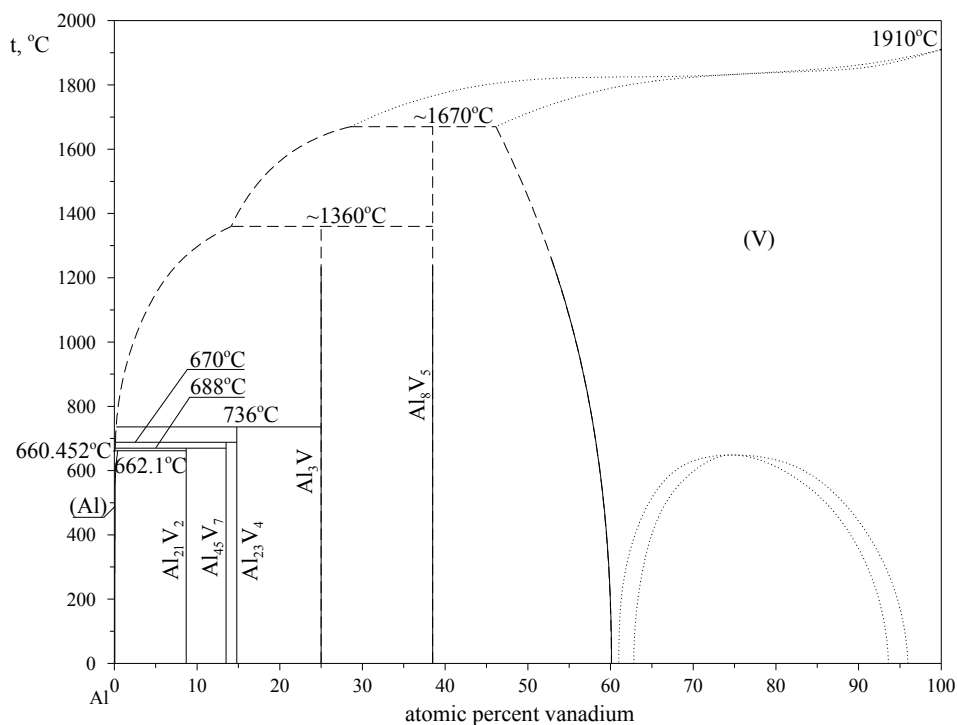
Faza	Stężenie Cr, % at.	Symbol Pearsona	Grupa przestrzenna
(Al)	0	<i>cF4</i>	<i>Fm<math>\bar{3}m</math></i>
Al <sub>7</sub> Cr	12,5÷14	<i>mC104</i>	<i>C2/m</i>
Al <sub>11</sub> Cr <sub>2</sub>	15,2÷17	<i>mP48</i>	<i>P2</i>
Al <sub>4</sub> Cr	18,5÷20	<i>mP180</i>	<i>P2/m</i>
Al <sub>11</sub> Cr <sub>4</sub>	25	<i>aP30</i>	<i>P<math>\bar{1}</math></i>
αAl <sub>9</sub> Cr <sub>4</sub>	30÷34	<i>cI52</i>	<i>I<math>\bar{4}3m</math></i>
βAl <sub>8</sub> Cr <sub>5</sub>	30÷42	...	...
αAl <sub>8</sub> Cr <sub>5</sub>	30÷42	<i>hR26</i>	<i>R<math>\bar{3}m</math></i>



**Rys. 15.** Układ równowagi fazowej Al-Mo [161]

**Tabela 6.** Rodzaje faz w układzie Al-Mo i ich parametry krystalograficzne [161]

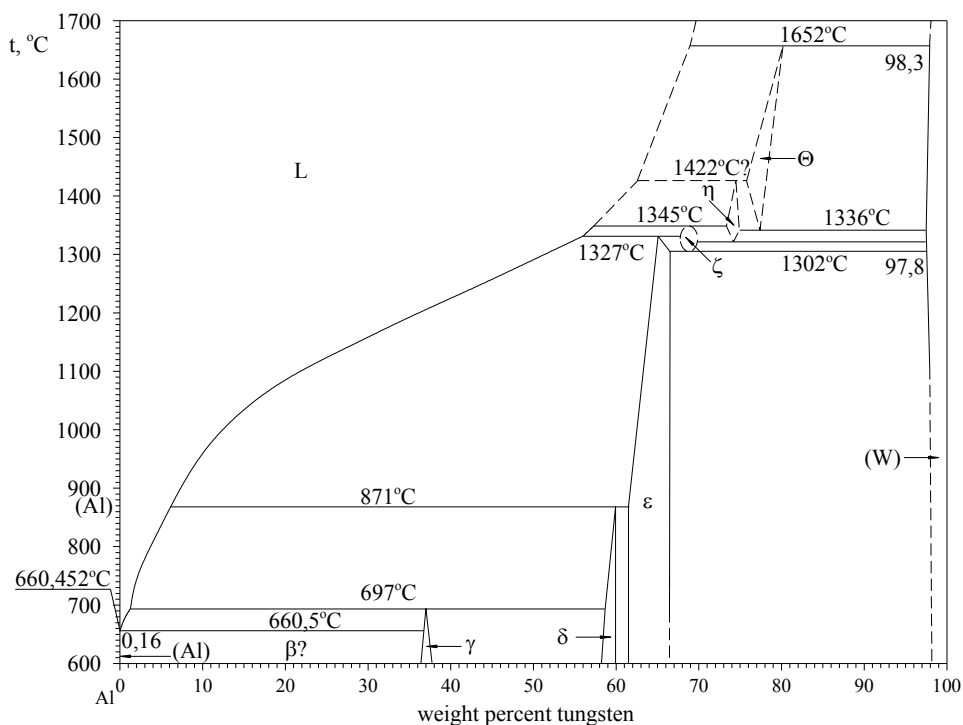
Faza	Stężenie Mo, % at.	Symbol Pearsona	Grupa przestrzenna
(Al)	0	<i>cF4</i>	<i>Fm<math>\bar{3}</math>m</i>
Al <sub>12</sub> Mo	7,5–8,1	<i>cI26</i>	<i>Im<math>\bar{3}</math></i>
$\beta$ Al <sub>5</sub> Mo	16,7–17,1	<i>hP12</i>	<i>P6<sub>3</sub></i>
$\alpha$ Al <sub>5</sub> Mo	16,7–17,1	<i>hR36</i>	<i>R<math>\bar{3}</math>c</i>
Al <sub>22</sub> Mo <sub>5</sub>	18,2–18,5	<i>oF216</i>	<i>Fdd2</i>
Al <sub>17</sub> Mo <sub>4</sub>	19–19,3	<i>mC84</i>	<i>C2</i>
Al <sub>4</sub> Mo	20–20,4	<i>mC30</i>	<i>Cm</i>
Al <sub>3</sub> Mo	24,8–25,3	<i>mC32</i>	<i>Cm</i>
Al <sub>8</sub> Mo <sub>3</sub>	26,8–27,8	<i>mC22</i>	<i>C2/m</i>
Al <sub>63</sub> Mo <sub>37</sub>	37	...	...
AlMo	48,1–54,1	<i>cI2</i>	<i>Im<math>\bar{3}</math>m</i>
AlMo <sub>3</sub>	74,2–76,6	<i>cP8</i>	<i>Pm<math>\bar{3}</math>n</i>
(Mo)	80–100	<i>cI2</i>	<i>Im<math>\bar{3}</math>m</i>



**Rys. 16.** Układ równowagi fazowej Al-V [10, 162]

**Tabela 7.** Rodzaje faz w układzie Al-V i ich parametry krystalograficzne [10]

Faza	Stężenie V, % at.	Symbol Pearsona	Grupa przestrzenna
(Al)	0 do 0.3	$cF4$	$Fm\bar{3}m$
$Al_{21}V_2$	~8.7-9.1	$mC104$	$C2/m$
$Al_{45}V_7$	~13.5	$mP48$	$P2$
$Al_{23}V_4$	~14.8	$mP180$	$P2/m$
$Al_3V$	~25	$aP30$	$P\bar{1}$
$Al_8V_5$	39.5	$cI52$	$I\bar{4}3m$
(V)	~46-100	$cI2$	...
$AlV_3$	~75	$cP8$	$R\bar{3}m$
$\beta AlV_3$	~75	$h^{**}$	...
$\alpha AlV_3$	~75	$t^{**}$	...



**Rys. 17.** Układ równowagi fazowej Al-W [10, 163]

**Tabela 8.** Rodzaje faz w układzie Al-W i ich parametry krystalograficzne [10]

Faza	Stężenie W, % mas.	Symbol Pearsona	Grupa przestrzenna
(Al)		<i>cF4</i>	<i>Fm<math>\bar{3}m</math></i>
$\gamma$	~37	<i>Ci26</i>	<i>Im3</i>
$\delta$	~58-60	<i>hP12</i>	<i>P6<sub>3</sub></i>
$\varepsilon$	~62-66	<i>mC30</i>	<i>Cm</i>
W	10	<i>cI2</i>	<i>Im<math>\bar{3}m</math></i>

Analizowane pierwiastki wysokotopliwe także w podwójnych układach równowagi z krzemem tworzą liczne fazy międzymetaliczne. W tabeli 9 przedstawiono wykaz faz międzymetalicznych powstających w układach równowagi Cr-Si, Mo-Si, V-Si oraz W-Si wraz z ich parametrami krystalograficznymi [10, 164-167].

Analiza dwuskładnikowych układów równowagi pomiędzy analizowanymi dodatkami wysokotopliwymi wykazuje bardzo dużą zdolność do wzajemnego rozpuszczania się tych pierwiastków. Z przedstawionych w pracach [10, 168-171] układów równowagi fazowej Cr-Mo, Cr-V, Mo-V, Mo-W oraz V-W wynika wzajemna nieograniczona rozpuszczalność tych pierwiastków. W pracy [172] przedstawiono układ równowagi Cr-W. Wynika z niego, że Cr i W tworzą roztwór stały ( $\alpha$ Cr, W) o nieograniczonej wzajemnej rozpuszczalności obydwu



pierwiastków, który w temperaturze 1677°C ulega rozkładowi na dwa roztwory stałe ( $\alpha_1$ ) – bogaty w Cr i ( $\alpha_2$ ) – bogaty w W.

**Tabela 9.** Rodzaje faz międzymetalicznych krystalizujących w podwójnych układach Cr, Mo, V i W z Si oraz ich parametry krystalograficzne [10, 164-167]

Układ równowagi	Możliwe fazy	Zawartość Si, % mas.	Symbol Pearsona	Grupa przestrzenna	Literatura
Cr-Si	Cr <sub>3</sub> Si	13,6÷16,2	<i>cP8</i>	<i>Pm3n</i>	[10]
	$\alpha$ Cr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	23÷27	<i>tI38</i>	<i>I4/mcm</i>	[10]
	CrSi	35	<i>cP8</i>	<i>P2<sub>1</sub>3</i>	[10]
	CrSi <sub>2</sub>	51,9÷52,29	<i>hP9</i>	<i>P6<sub>2</sub>22</i>	[10]
Mo-Si	Mo <sub>3</sub> Si	25	<i>cP8</i>	<i>Pm3n</i>	[164]
	Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	37,4-40	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	[164]
	MoSi <sub>2</sub>	66,7	<i>tI6</i>	<i>I4/mmm</i>	[164]
V-Si	V <sub>3</sub> Si	~19÷~ 25,5	<i>cP8</i>	<i>Pm3n</i>	[164]
	V <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	37,5	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	[165, 166]
	V <sub>6</sub> Si <sub>5</sub>	~ 45	<i>oI44</i>	<i>Immm</i>	[165, 166]
	VS <sub>2</sub>	66,7	<i>hP9</i>	<i>P6<sub>2</sub>22</i>	[165, 166]
W-Si	W <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	-	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	[167]
	WS <sub>2</sub>	-	<i>tI6</i>	<i>I4/mmm</i>	[167]

Z przedstawionych danych wynika, że potencjalne fazy międzymetaliczne, jakie mogą powstać w siluminie po wprowadzeniu dodatku Cr, Mo, V i W, będą krystalizowały w układach z Al lub Si. W siluminach wieloskładnikowych należy liczyć się z możliwością utworzenia bardziej skomplikowanych faz, zawierających inne od analizowanych pierwiastki składowe.

Fazy międzymetaliczne mogą znacząco zwiększyć kruchość stopów Al i obniżyć ich właściwości wytrzymałościowe oraz plastyczne. Niebezpieczeństwo wydzielania się faz międzymetalicznych w siluminach zawierających Cr, Mo, V i W zwiększa się wraz z obniżeniem szybkości odprowadzania ciepła z krystalizującego odlewu. W związku z tym dodatki te nie są predestynowane do stosowania w siluminach odlewanych do form piaskowych i ceramicznych. Duża szybkość odprowadzania ciepła z odlewu do formy ciśnieniowej daje możliwość przesycenia tymi dodatkami roztworów stałych siluminu. Powinno to prowadzić do umocnienia roztworów stałych siluminu i w konsekwencji polepszenia jego właściwości wytrzymałościowych. W związku z powyższym najbardziej korzystne wydaje się wprowadzanie dodatków Cr, Mo, V i W do siluminów przeznaczonych do odlewania pod ciśnieniem. Przeprowadzone badania wstępne potwierdziły możliwość uzyskania wyższych właściwości wytrzymałościowych siluminów odlewanych w tej technologii wskutek wprowadzenia omawianych pierwiastków wysokotopliwych.

#### 2.4.1. Siluminy z dodatkiem Cr

Chrom jest jedynym z analizowanych pierwiastków przejściowych, którego obecność w składzie siluminu uwzględnia norma PN-EN 1706. Maksymalna zawartość chromu w poszczególnych, nielicznych gatunkach siluminu, jaką

dopuszcza ta norma wynosi 0,15%. Jednakże w siluminach występujących w obrocie handlowym zawartość chromu na ogół nie przekracza 0,05% wag.

W literaturze przedmiotu istnieją nieliczne opracowania dotyczące wpływu zawartości chromu, zarówno tolerowanej przez normę, jak i celowo podwyższonej, na mikrostrukturę i właściwości siluminów. Autorzy pracy [173] przedstawili wyniki badania wpływu dodatku chromu na mikrostrukturę siluminu gatunku  $\text{AlSi12(Fe)(a)}$  o celowo podwyższonej zawartości żelaza. W badaniach tych skoncentrowano się na analizie morfologii wydzieleni faz międzymetalicznych bogatych w żelazo, uzyskiwanych przy różnym stężeniu żelaza i chromu w siluminie. Zawartość żelaza analizowano w zakresie od 0,5 do 2,8%, natomiast chromu od 0,10 do 1,25%. Silumin odlewano do kokili, a jego mikrostrukturę badano w stanie po odlaniu. Autorzy wykazali, że dodatek chromu wprowadzony do siluminu może spowodować rozdrobnienie iglastej fazy  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$  lub też zastąpienie tej fazy przez fazę  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe,Cr})_3\text{Si}_2$  o morfologii „chińskiego pisma”, wieloboku lub dendrytów. Możliwe jest również uzyskanie w mikrostrukturze siluminu mieszaniny tych faz. Uzyskanie określonego wariantu mikrostruktury uzależnione jest od ilości żelaza i chromu. Podano, że do całkowitego zastąpienia w mikrostrukturze siluminu fazy  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$  przez fazę  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe,Cr})_3\text{Si}_2$  wymagany jest maksymalny stosunek stężenia  $\text{Fe/Cr} = 3,0$ .

Podobne zmiany mikrostruktury opisano w pracy [174]. Zamieszczone w niej wyniki dotyczą siluminu gatunku  $\text{AlSi9Cu3(Fe)}$  odlewane pod ciśnieniem. Zawartość chromu badana w zakresie od 0,057 do 0,15% spowodowała zastąpienie w mikrostrukturze tego siluminu fazy  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$  przez fazę  $\alpha\text{-Al}_x(\text{Fe, Mn, Cr})_y\text{Si}_z$ . Faza  $\alpha\text{-Al}_x(\text{Fe, Mn, Cr})_y\text{Si}_z$  posiadała morfologię wieloboku, gwiazdy bądź blokową. Zbadano również wpływ chromu na właściwości mechaniczne badanego siluminu w stanie lanym. Wykazano, że przy największym badanym stężeniu chromu uzyskano wzrost twardości HV o 7% w stosunku do siluminu o najmniejszej badanej zawartości tego pierwiastka, przy jednoczesnym obniżeniu wydłużenia względnego z 6,0 do 4,5%. Zmiana zawartości chromu w badanym zakresie nie wpłynęła istotnie na wartości wytrzymałości na rozciąganie oraz granicy plastyczności. Również w pracy [175] opisano możliwość ograniczenia występowania lub wyeliminowania z mikrostruktury siluminu płytowej fazy  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$  poprzez zastosowanie dodatku chromu. Autorzy pracy podają, że wprowadzenie do siluminu zawierającego żelazo dodatku chromu w ilości powyżej 0,1% powoduje uzyskanie, zamiast fazy  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ , jednej z faz  $\text{Al}_{13}(\text{Fe,Cr})_4\text{Si}_4$  lub  $\text{Al}_2(\text{Fe,Cr})_5\text{Si}_8$ , które mogą posiadać morfologię wieloboku lub gwiazdy. Przy dodatkowej obecności manganu w siluminie uzyskuje się fazę  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe,Mn,Cr})_3\text{Si}_2$  o morfologii „chińskiego pisma”.

Kolejne, przedstawione w pracach [176, 177] wyniki badań dotyczą możliwości wykorzystania chromu do wzmocnienia efektu umocnienia wydzieleniowego siluminu. Autorzy pracy [176] przedstawili wyniki badania wpływu dodatków 0,5% Cr i ~0,9% Fe wprowadzonych jednocześnie do siluminu zawierającego 13% Si, 4% Cu, 3% Ni i 1% Mg na jego właściwości w podwyższonej temperaturze. Silumin odlewany był do kokili, a następnie

poddany umocnieniu wydzieleniowemu. Jednoczesne wprowadzenie Cr i Fe spowodowało krystalizację fazy  $\alpha\text{-Al(Fe,Cr)Si}$ , która w badanym stopie odegrała rolę wspomagającej fazy umacniającej. Stwierdzono również obecność chromu w głównej fazie umacniającej, którą w badanym stopie jest  $\delta\text{-Al}_3\text{NiCu}$ . Właściwości wytrzymałościowe siluminu określono w temperaturze  $350^\circ\text{C}$ . Wykazano zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie siluminu zawierającego Cr i Fe o 26% w stosunku do siluminu ich nie zawierającego.

W pracy [177] przedstawiono wyniki badań siluminu gatunku  $\text{AlSi7Mg0,3}$ , zawierającego 0,25% Fe, do którego wprowadzono jednocześnie po 0,13% Cr i Mn. Podobnie jak w poprzednio opisywanych badaniach, silumin odlewano do kokili i poddano umocnieniu wydzieleniowemu. Właściwości mechaniczne określono w temperaturze otoczenia. Dodatek chromu i molibdenu spowodował skrócenie iglastych wydzieleni fazy  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$  oraz częściowe ich zastąpienie mniej szkodliwymi wydzieleniami fazy  $\alpha\text{-Al(Mn,Cr,Fe)Si}$ . Analizowany dodatek Cr i Mn spowodował zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$  siluminu o około 7,5% oraz trzykrotne wydłużenia względnego A.

#### 2.4.2. Siluminy z dodatkiem Mo

Dodatek molibdenu do siluminu badano podobnie, jak miało to miejsce w przypadku chromu, pod kątem wzmocnienia efektu umocnienia wydzieleniowego oraz, w konsekwencji, poprawienia właściwości wytrzymałościowych siluminu w podwyższonej temperaturze. Wyniki badań przedstawiono w pracy [154]. Jako stop wyjściowy do badań zastosowano silumin  $\text{AlSi7Cu0,5Mg0,3}$ . Do tego siluminu dodano 0,27% Mo. Silumin odlano do kokili, a następnie poddano umocnieniu wydzieleniowemu. Podstawowe właściwości wytrzymałościowe stopu wyznaczono w temperaturze  $300^\circ\text{C}$ . Uzyskano zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$  o ~25%, umownej granicy plastyczności  $R_p$  o ~15% oraz wydłużenia względnego A o ~35% siluminu z dodatkiem molibdenu w porównaniu z siluminem wyjściowym. Wykazano, że w mikrostrukturze siluminu wyjściowego w stanie lanym występują wydzielania faz międzymetalicznych bogatych w żelazo dwojakiego rodzaju:  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$  i  $\pi\text{-Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6$ . Wprowadzenie molibdenu praktycznie całkowicie wyeliminowało te fazy z mikrostruktury siluminu na rzecz fazy  $\alpha\text{-Al(Fe,Mo)Si}$ . W wyniku zabiegów obróbki cieplnej w siluminie wyjściowym przemianie w dyspersoid nie ulega płytowa faza  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ .

W przypadku siluminu z dodatkiem molibdenu zabiegi umocnienia wydzieleniowego spowodowały częściowy rozpad fazy  $\alpha\text{-Al(Fe,Mo)Si}$  i częściową jej przemianę w wydzielania dyspersyjne. Morfologię wydzieleni fazy  $\alpha\text{-Al(Fe,Mo)Si}$ , które nie uległy rozpadowi, określono jako mniej szkodliwą w porównaniu z fazą  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$  – i tą różnicą morfologiczną uzasadniono wyraźną poprawę wydłużenia względnego A uzyskaną w siluminie zawierającym molibden. Natomiast wzrost  $R_m$  i  $R_p$  siluminu z molibdenem wytłumaczono wzbogaceniem uzyskanego w wyniku obróbki cieplnej dyspersoidu wydzieleniami fazy  $\text{Al(Fe,Mo)Si}$ .

### 2.4.3. Siluminy z dodatkiem V

W pracach [105, 178, 179] przedstawiono wyniki badań siluminów zawierających wanad, wprowadzany jako pojedynczy dodatek lub wspólnie z innymi pierwiastkami. Podobnie jak w przypadku stosowania chromu i molibdenu, wanadowi przypisuje się zmniejszanie szkodliwego wpływu fazy  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$  na właściwości siluminu zawierającego żelazo oraz wzmocnienie efektu umocnienia wydzieleniowego. Wyniki zamieszczone w pracy [178] dotyczą badania siluminu gatunku  $\text{AlSi7Mg0,3}$  o celowo podwyższonej zawartości żelaza do poziomu  $\sim 1,5\%$ , do którego wprowadzono również wanad w ilości od 0,0 do 1,0%. Silumin odlewano do kokili, a jego mikrostruktura i właściwości były oceniane w stanie po odlaniu.

Wanad w ilości do 0,8% spowodował zmniejszenie wielkości płytowych wydzieleni fazy  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$  oraz jej udziału objętościowego w mikrostrukturze badanego siluminu. Zmniejszenie udziału objętościowego fazy  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$  uzyskano w efekcie częściowego zastąpienia jej wydzieleniami fazy  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe,V})_3\text{Si}_2$  o morfologii „chińskiego pisma”. Dodatek wanadu w tej ilości spowodował również zmniejszenie zagazowania siluminu. W efekcie przedstawionych zmian morfologicznych uzyskano istotne podwyższenie wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$ , granicy plastyczności  $R_{p0,2}$  oraz wydłużenia względnego  $A$  tego siluminu w stosunku do siluminu bez dodatku wanadu.

Podwyższenie zawartości wanadu ponad granicę 0,8% spowodowało wtórne obniżenie tych właściwości. Powodem tego była krystalizacja faz międzymetalicznych  $\text{VSi}_2$  o stosunkowo dużych rozmiarach oraz wtórne zwiększenie zagazowania siluminu. W pracy [105] przedstawiono wynik badania wpływu zawartości wanadu na morfologię faz bogatych w żelazo występujących w mikrostrukturze siluminu  $\text{AlSi6Cu4}$ , który, oprócz swoich podstawowych pierwiastków, zawiera  $\sim 0,75\%$  Fe oraz po 0,23% Mn i Mg.

Zawartość wanadu w kolejnych wytopach zmieniano w zakresie od 0,5 do 2,0%. W siluminie bez dodatku wanadu stwierdzono występowanie fazy  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe,Mn})_3\text{Si}_2$ . Morfologię tej fazy określono jako szkieletową. Określenie to jest równoważne z morfologią typu „chińskie pismo”. Wprowadzenie 0,5% V do badanego siluminu spowodowało uzyskanie zamiast tej fazy płytowej fazy  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ . Zwiększanie zawartości wanadu w siluminie do poziomu 1,0; a następnie 1,5 i 2,0% spowodowało ciągle skracanie długości wydzieleni fazy  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ . Dodatkowo przy zawartości 2,0% V w mikrostrukturze siluminu pojawiła się nietypowa dla siluminu faza o dużych rozmiarach i rozbudowanej morfologii. Jest to prawdopodobnie faza międzymetaliczna bogata w wanad.

W kolejnym opracowaniu [179] przedstawiono wyniki próby jednoczesnego wprowadzenia do siluminu dodatku wanadu i cyrkonu w celu wzmocnienia efektu umocnienia wydzieleniowego. W charakterze stopu wyjściowego użyto siluminu  $\text{AlSi7Cu1Mg0,5}$  z dodatkiem  $\sim 0,1\%$  Ti. Do siluminu wyjściowego wprowadzono wanad i cyrkon w ilości odpowiednio 0,25 i 0,20%. Zarówno stop wyjściowy, jak i zawierający V i Zr odlewano kokilowo oraz poddano umocnieniu wydzieleniowemu. Nie zaobserwowano istotnych zmian w mikrostrukturze stopu po wprowadzeniu dodatku V i Zr. Uzyskano natomiast niewielkie zmiany

podstawowych właściwości mechanicznych. Zmiany te polegają na zwiększeniu wytrzymałości na rozciąganie o 4,0% oraz obniżeniu granicy plastyczności o 1,5% i wydłużenia względnego z 2,8 do 2,0%.

W celu wpływania na morfologię faz bogatych w żelazo, dodatek wanadu wprowadzany wspólnie z krzemem stosowano również w stopach Al-Fe. Wyniki badania tego typu stopów przedstawiono w pracach [180, 181]. Zawartość żelaza w badanych stopach zawierała się w przedziale 4,0-8,3%, a dodatek wanadu i krzemu stosowano na poziomie po ~1,0%. W stopach Al-Fe krystalizuje faza międzymetaliczna  $Al_3Fe$  o morfologii płytowej. Wprowadzenie do badanego stopu dodatku V i Si spowodowało krystalizację fazy  $Al_3Fe(V,Si)$  z wbudowanymi w jej sieć atomami V i Si, lub krystalizację fazy nowej fazy międzymetalicznej o postaci  $Al_{12}(Fe,V)_3Si$ . Fazy te, w zależności od szybkości odprowadzania ciepła podczas krystalizacji stopu oraz temperatury przegrzania, mogą mieć postać dziesięcioramiennej gwiazdy lub wieloboku. Dalszych możliwości korzystnej ingerencji w morfologię faz bogatych w żelazo autorzy dopatrują się w modyfikacji stopów Al-Fe-V-Si magnezem i niklem.

#### **2.4.4. Siluminy z dodatkiem W**

Najmniej uwagi w literaturze przedmiotu poświęca się wprowadzaniu do siluminów dodatku wolframu. W pracach [90, 175] podano ogólnikowe stwierdzenia wskazujące na możliwość zastosowania wolframu w celu zmniejszenia szkodliwości płytowych wydzieleni fazy  $\beta-Al_5FeSi$  w mikrostrukturze siluminów o podwyższonej dopuszczalnej zawartości żelaza.

### **2.5. Podsumowanie analizy literatury**

Z przedstawionej analizy aktualnego stanu wiedzy wynika niewielka liczba prac badawczych dotyczących stosowania Cr, Mo, V i W w charakterze dodatku do siluminów. Z przedstawionych prac wynikają dwa główne cele wprowadzania tych dodatków do siluminu. Są nimi wzmocnienie efektu umocnienia wydzieleniowego oraz zmniejszenia szkodliwego wpływu żelaza na właściwości siluminu. Wykazano, że dodatek Cr, Mo lub V wprowadzony do siluminu odlewane do kokili może wzmocnić efekt umocnienia wydzieleniowego, powodując w konsekwencji podwyższenie właściwości mechanicznych siluminu zarówno w temperaturze otoczenia, jak i podwyższonej. Największą efektywność w tym zakresie wykazują chrom i molibden.

Efektywność w zakresie zmniejszania szkodliwego wpływu żelaza na właściwości mechaniczne siluminu wykazują wszystkie badane dodatki wysokotopliwe. Żelazo powoduje powstawanie w mikrostrukturze siluminu fazy międzymetalicznej  $\beta-Al_5FeSi$  o morfologii płytowej, która istotnie zwiększa kruchość stopu. Wprowadzane do siluminu Cr, Mo, V lub W powoduje zmniejszenie wielkości wydzieleni tej fazy lub też krystalizację w miejsce fazy płytowej innych faz, charakteryzujących się morfologią uznawaną za mniej szkodliwą. Fazy międzymetaliczne krystalizujące wskutek wprowadzenia do siluminu Cr,

Mo, V lub W to złożone fazy powstające w układzie Al-Fe-Si-X, gdzie X stanowi dowolny badany dodatek wysokotopliwy.

W siluminach zawierających mangan pierwiastek ten również wchodzi do opisywanej fazy. W zależności od rodzaju i ilości pierwiastków wysokotopliwych w siluminie faza ta może charakteryzować się zróżnicowaną morfologią: „chińskiego pisma”, blokową, wieloboku, gwiazdy bądź dendrytyczną. Opisane zmiany morfologiczne analizowano głównie w mikrostrukturze odlewów kokiłowych. Wykazano, że zmiany te mogą korzystnie wpłynąć na właściwości mechaniczne siluminu. Jednak jako główny dodatek zmniejszający szkodliwy wpływ żelaza najczęściej stosowany jest tańszy mangan.

W literaturze przedmiotu brak jest prac poświęconych wpływowi molibdenu, wanadu i wolframu na mikrostrukturę i właściwości siluminów odlewanych pod ciśnieniem. Jedną z przedstawionych prac dotyczyła ciśnieniowego odlewania siluminu  $\text{AlSi9Cu3(Fe)}$ , zawierającego chrom w ilości nieprzekraczającej 0,15%, czyli mieszczącej się w zakresie składu chemicznego ujętego w normie PN-EN 1706. W pracy tej zbadano właściwości mechaniczne siluminu o dwóch poziomach zawartości chromu 0,057 i 0,15%. Wykazano, że zwiększenie w podanym zakresie zawartości chromu spowodowało podwyższenie twardości HV o 7% przy jednoczesnym obniżeniu wydłużenia względnego. Badane dodatki wysokotopliwe ze względu na bardzo ograniczoną rozpuszczalność w aluminium w stanie stałym wykazują zdolność do tworzenia faz międzymetalicznych w stopach aluminium. Występowanie w mikrostrukturze siluminu faz międzymetalicznych może w istotny sposób wpłynąć na właściwości siluminu. Dodatkowo w przypadku siluminów podeutektycznych powstawanie faz międzymetalicznych w wyższym zakresie temperatury od zakresu temperatury krystalizacji dendrytów fazy  $\alpha(\text{Al})$  powoduje zmianę stężenia domieszek przed frontem krystalizacji dendrytu. W konsekwencji intensywnego odprowadzania ciepła podczas krystalizacji siluminu można doprowadzić do przesycenia fazy  $\alpha(\text{Al})$  różną ilością dodatków wysokotopliwych.

Szeroko stosowaną na skalę przemysłową technologią charakteryzującą się intensywnym odprowadzaniem ciepła z odlewu jest odlewanie ciśnieniowe. W związku z powyższym w stosunku do podeutektycznych siluminów, zawierających Cr, Mo, V i W, odlewanych właśnie tą technologią, należy upatrywać możliwości efektywnego podwyższenia ich właściwości mechanicznych. Siluminy o podwyższonych właściwościach wytrzymałościowych dają możliwość obniżenia masy części maszyn, co z kolei, przy potencjalnej możliwości zastosowania masowej produkcji odlewów siluminowych w technologii odlewania pod ciśnieniem, daje możliwość uzyskania wymiernych korzyści ekonomicznych i ekologicznych. Z przedstawionego aktualnego stanu wiedzy wynika brak metodycznej, opartej na dużym zbiorze danych analizy wpływu ilości i rodzaju badanych dodatków wysokotopliwych na właściwości mechaniczne siluminów odlewanych ciśnieniowo.

### 3. Cel, teza i zakres pracy

Podsumowanie części literaturowej pracy pozwoliło na sformułowanie celu pracy, którym jest:

**Dokonanie analizy wpływu rodzaju i ilości wprowadzanych do podeutektycznego siluminu odlewanego pod ciśnieniem dodatków Cr, Mo, V i W na jego właściwości mechaniczne.**

Zakres pracy obejmował:

- zbadanie wpływu pojedynczo i wspólnie wprowadzonych dodatków Cr, Mo, V i W na proces krystalizacji siluminu podeutektycznego w próbniku ATD,
- analizę mikrostruktury, zawierającego pojedynczo i wspólnie wprowadzone dodatki Cr, Mo, V i W, odlewanych do formy skorupowej oraz pod ciśnieniem w warunkach produkcyjnych,
- zbadanie wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$ , umownej granicy plastyczności  $R_{p0,2}$ ; wydłużenia względnego  $A$  oraz twardości HB odlewanych pod ciśnieniem siluminów,
- dokonanie analizy statystycznej wpływu dodatków wysokotopliwych w siluminie na właściwości mechaniczne odlewów ciśnieniowych,
- określenie, na podstawie przeprowadzonej analizy statystycznej, właściwej zawartości dodatków wysokotopliwych w kontekście podwyższenia właściwości mechanicznych siluminu podeutektycznego.

W związku z powyższym postawiono następującą tezę pracy:

**Możliwe jest określenie, na drodze analizy statystycznej, zawartości dodatków wysokotopliwych (Cr, Mo, V i W), które spowodują wzrost właściwości mechanicznych siluminu podeutektycznego, przeznaczonego do ciśnieniowego odlewania wysoko obciążonych części maszyn.**

## 4. Metodyka badań

### 4.1. Technologia topienia i wykonanie odlewów

Do badań w charakterze siluminu wyjściowego użyto typowego do odlewania pod ciśnieniem siluminu podeutektycznego gatunku EN AC-46000 (EN-AC AlSi9Cu3(Fe)). Zakres składu chemicznego tego siluminu, zgodny z normą PN-EN 1706, przedstawiono w tabeli 4. Jest to najczęściej stosowany na odlewy ciśnieniowe silumin podeutektyczny. Stop ten posiada odpowiednik w normie DIN 1725 o symbolu 226. Zakres składu chemicznego użytego do badań siluminu wyjściowego zmieniał się zgodnie z tabelą 10.

**Tabela 10.** Zakres składu chemicznego użytego do badań siluminu wyjściowego gatunku EN AC-46000

Skład chemiczny, % wag.									
Si	Cu	Zn	Fe	Mg	Mn	Ni	Ti	Cr	Al
8,66	2,09	0,86	0,70	0,20	0,18	0,05	0,038	0,023	reszta
÷	÷	÷	÷	÷	÷	÷	÷	÷	
9,43	2,53	1,09	0,97	0,35	0,27	0,13	0,053	0,031	

Silumin wyjściowy topiono w piecu szybowym ogrzewanym gazowo o maksymalnej pojemności wsadu 1,5 tony. Po stopieniu silumin poddawany był rafinacji wewnątrz pieca szybowego. Do rafinacji użyto rafinatora stałego Ecosal Al – 113S w ilości około 0,25 kg na 500 kg zawartości kąpieli. Jest to rafinator na bazie NaCl + KCl do oczyszczania i odżużlania Al i jego stopów. Po spuszczeniu siluminu z pieca do kadzi o pojemności 300 kg stopu Al, był on odżużlany odżużlaczem Ecremal N44. Do 300 kg siluminu zlanego do kadzi wprowadzono 1 łyżkę miarową ZUDX-5501 odżużlacza. Po odżużleniu silumin transportowano do pieca podgrzewczego typu oporowego ustawionego przy maszynie ciśnieniowej zimnokomorowej z poziomą komorą prasowania Idra 700 S.

W piecu podgrzewczym do siluminu wprowadzano dodatki Cr, Mo, V i W. Ze względu na stosunkowo wysoką temperaturę topnienia tych pierwiastków oraz obwarowaną rygiem technologicznym stosunkowo niską temperaturę siluminu w piecu podgrzewczym do wprowadzenia badanych dodatków użyto zapraw: AlCr15, AlMo8, AlV10 i AlW8.

Temperatura wytrzymania siluminu w piecu podgrzewczym wynosiła 750°C. W tej temperaturze przetrzymywano ciekły stop z zaprawami przez czas 20 min. W tym czasie następowało całkowite rozpuszczenie zapraw. Dodatki wysokotopliwe wprowadzano do siluminu pojedynczo oraz w różnych kombinacjach. Były to następujące kombinacje:

- podwójne: CrMo, CrV, CrW, MoV, MoW i VW,
- potrójne: CrMoV, CrMoW, CrVW i MoVW,
- poczwórna CrMoVW.



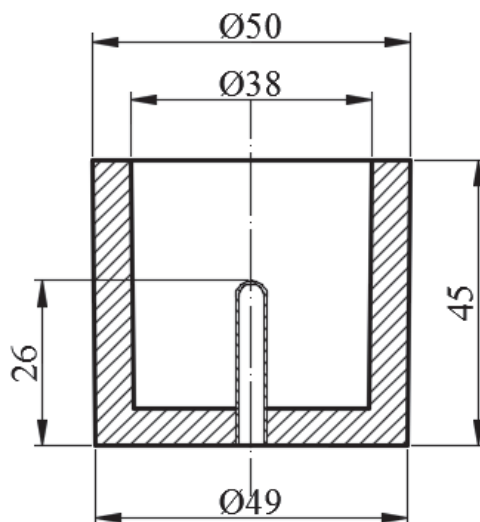
Zaprawy wprowadzano do siluminu wyjściowego w takiej ilości, aby uzyskać zakładaną zawartość dodatków wysokotopliwych w poszczególnych wytopach. Przy pojedynczym wprowadzaniu dodatków wysokotopliwych do siluminu ich zawartość zmieniała się w zakresie od 0,0% do 0,5%; a w kolejnych wytopach skok zawartości wynosił 0,1%. W przypadku wytopów, w których stosowano więcej niż jeden pierwiastek wysokotopliwy, zawartość wszystkich pierwiastków wysokotopliwych w siluminie była jednakowa. W kombinacjach podwójnych zawartość każdego z pierwiastków wysokotopliwych zmieniała się w zakresie 0,0% do 0,4%. Skok zmiany zawartości badanych pierwiastków w kolejnych wytopach wynosił 0,1%. W przypadku kombinacji potrójnych i poczwórnej zakres zmienności zawartości dodatków wysokotopliwych wynosił 0,00-0,25%, a skok 0,05%.

Po rozpuszczeniu zapraw obniżano temperaturę ciekłego siluminu do właściwej dla procesu odlewania. Z tak przygotowanych siluminów, zarówno z dodatkami Cr, Mo, V i W, jak i bez nich, wykonano na maszynie Idra 700 S odlewy ciśnieniowe. Były to odlewy bocznej pokrywy obudowy rolet, posiadające kształt zbliżony do płyty o grubości ścianki  $g = 2$  mm. Widok odlewu pokrywy przedstawiono na rysunku 18. Temperatura zalewania wynosiła  $710^{\circ}\text{C}$ , ciśnienie trzeciej fazy tłoczenia wynosiło 1100 bar. Formę ciśnieniową wykonano ze stali narzędziowej do pracy na gorąco gatunku 1.2343 (ESR). Zarówno procesy przygotowania ciekłego metalu, jak również wykonywania odlewów ciśnieniowych zostały przeprowadzone w warunkach produkcyjnych Przedsiębiorstwa Innowacyjno-Wdrożeniowego Wifama-Prexer Sp. z o.o.



**Rys. 18.** Widok odlewu pokrywy obudowy rolet

Do badania procesu krystalizacji siluminów użyto metody termicznej i derywacyjnej ATD. Jest to uniwersalna metoda badania procesu krystalizacji stopów metali. Była ona dotychczas stosowana do badania stopów: żelaza, aluminium, magnezu, miedzi czy kobaltu [182-185]. W celu rejestracji krzywych ATD użyto termoelementu PtRh10-Pt, umieszczonego w środku cieplnym próbnika ATD10-PŁ. Próbnik wykonano z piasku otaczanego. Jego wymiary przedstawiono na rysunku 19. Przed waniem do próbnika silumin przegrzewano do temperatury 1100°C. Do rejestracji krzywych wykorzystano aplikację „ATD Windows. Wersja 1.1”. Wartości współrzędnych punktów charakterystycznych na krzywych odczytywano przy zastosowaniu filtra numerycznego pochodnej 4.



Rys. 19. Wymiary próbnika ATD10-PŁ [186]

## 4.2. Określenie podstawowych właściwości mechanicznych

Dla określenia podstawowych właściwości mechanicznych siluminu wykorzystano statyczną próbę rozciągania oraz pomiar twardości metodą Brinella. Na drodze próby statycznego rozciągania określono wytrzymałość na rozciąganie  $R_m$ , umowną granicę plastyczności  $R_{p0,2}$  oraz wydłużenie względne  $A$ . Dla każdego badanego składu chemicznego siluminu z jednego odlewu ciśnieniowego pobrano po trzy próbki do wykonania próby rozciągania. Próbki miały kształt płaski o przekroju prostokątnym 2 mm/10 mm. Przekrój ten jest zalecany do badania wytrzymałości odlewów ciśnieniowych przez normę PN-EN 1706. Do wykonania próby rozciągania zastosowano maszynę wytrzymałościową Instron 3382. W badaniu tym zastosowano prędkość rozciągania wynoszącą 1 mm/min. Twardość siluminów zbadano metodą Brinella. Użyto do tego celu twardościomierza typu HPO-2400. Średnica kulki wynosiła  $d = 2,5$  mm, obciążenie 613 N, a czas statycznego utrzymania obciążenia 30 s.

### **4.3. Badania metalograficzne**

Zgłady metalograficzne do badania mikrostruktury siluminów przygotowano na próbkach pobranych z odlewów wykonanych w próbniku ATD oraz ciśnieniowych. Powierzchnię zgładów trawiono 2% roztworem kwasu HF. Mikrostrukturę badano na mikroskopie optycznym Eclipse MA200 firmy Nikon, stosując powiększenie  $\times 100$  i  $\times 1000$  dla odlewów wykonanych odpowiednio w próbniku ATD i ciśnieniowych.

### **4.4. Określenie budowy fazowej siluminu oraz składu chemicznego faz**

Badania dyfrakcyjne zostały wykonane na dyfraktometrze D8 Advance firmy Bruker. Wykorzystano filtrowane promieniowanie lampy kobaltowej o długości fali  $\lambda = 0,179$  nm. Analizę fazową przeprowadzono w oprogramowaniu EVA, bazując na wzorcach z bazy danych ICDD (The International Centre Diffraction Data). Mikroanalizę punktową stężenia pierwiastków oraz mapy rozkładu powierzchniowego pierwiastków wykonano stosując detektor EDS firmy Pionier i oprogramowanie VENTAGE firmy NORAN.

### **4.5. Analiza statystyczna**

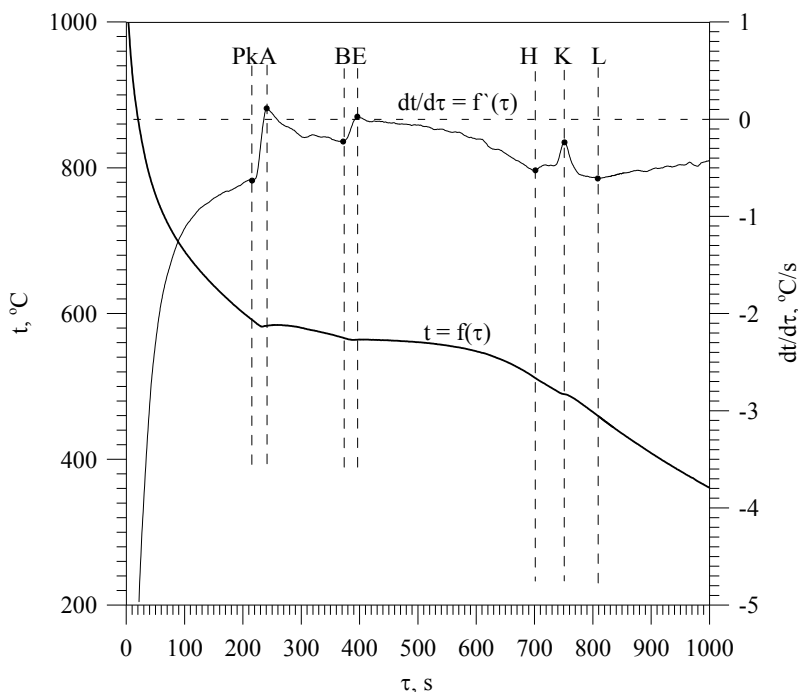
Jako narzędzie statystyczne do oceny wpływu zawartości Cr, Mo, V i W w badanym siluminie na poziom analizowanych właściwości mechanicznych wykorzystano analizę regresji i korelacji wielokrotnej oraz test analizy wariancji ANOVA (ANalysis Of VAriance) dla efektów głównych. Przykłady zastosowania wymienionych testów przedstawiono w pracach [187-189].

Bazę danych tworzone przy użyciu arkusza kalkulacyjnego Excel, natomiast do obliczeń statystycznych zastosowano licencjonowane pakiety: Statistica v.7.1.PL firmy Statsoft oraz MedCalc Statistical Software v.14.10.2 (MedCalc Software bvba, Ostend, Belgium).

## 5. Wyniki badań własnych

### 5.1. Proces krystalizacji i mikrostruktura siluminu wyjściowego EN AC-46000

Na rysunku 20 przedstawiono przykładowe krzywe ATD siluminu wyjściowego z wartościami temperatury „ $t$ ” oraz szybkości stygnięcia „ $dt/d\tau$ ” w punktach charakterystycznych.



Punkt	$t$ , °C	$dt/d\tau$ , °C/s
P <sub>k</sub>	590	-0,60
A	580	0,13
B	566	-0,21
E	562	0,03
H	519	-0,40
K	496	-0,14
L	469	-0,65

**Rys. 20.** Przykładowe krzywe ATD siluminu wyjściowego EN AC-46000 oraz wartości temperatury „ $t$ ” i szybkości stygnięcia „ $dt/d\tau$ ” w punktach charakterystycznych [190]

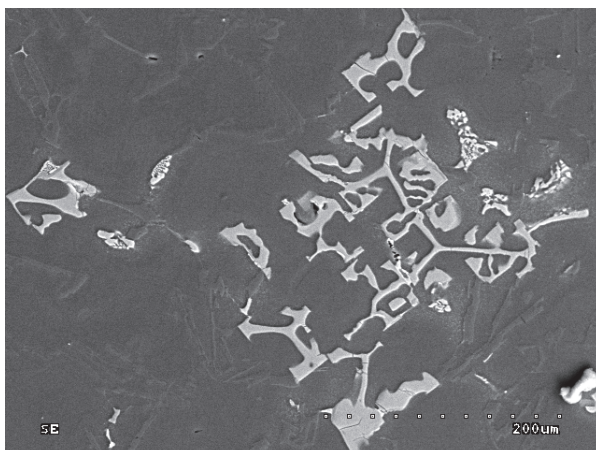
Na krzywych występują trzy efekty cieplne, oznaczone jako PkAB, BEH i HKL. Efekt PkAB został wywołany krystalizacją dendrytów roztworu stałego  $\alpha(\text{Al})$ . Natomiast efekty BEH i HKL odpowiadają odpowiednio krystalizacji złożonych eutektyk  $\alpha + \text{Al}_{15}(\text{Fe,Mn})_3\text{Si}_2 + \beta$  i  $\alpha + \text{Al}_2\text{Cu} + \text{AlSiCuFeMgMnNi} + \beta$ . W dalszej części pracy mieszanina faz  $\alpha + \text{Al}_{15}(\text{Fe,Mn})_3\text{Si}_2 + \beta$  nazywana jest eutektyką potrójną, natomiast mieszanina  $\alpha + \text{Al}_2\text{Cu} + \text{AlSiCuFeMgMnNi} + \beta$  eutektyką poczwórną.

Mikrostrukturę siluminu wyjściowego odlanego do formy skorupowej z oznaczonymi fazami składowymi przedstawiono na rysunku 21. Przedstawiona mikrostruktura koreluje z wynikami przeprowadzonej analizy ATD. Fazą składową oznaczonej na rysunku eutektyki potrójnej jest bogata w żelazo faza  $\text{Al}_{15}(\text{Fe,Mn})_3\text{Si}_2$ . Wskazuje na to charakterystyczna dla tej fazy morfologia „chińskiego pisma” oraz wyniki punktowej analizy składu chemicznego, dokonanej w jej obszarze. Badane wydzielenie wraz z widmem EDS stężenia pierwiastków przedstawiono na rysunku 22 (a, b). Występowanie tej fazy w mikrostrukturze stopu EN AC-46000 potwierdzono również w pracach [57, 72, 73, 174, 191]. Autorzy pracy [191] stwierdzają również możliwość wystąpienia w badanym siluminie innej fazy międzymetalicznej bogatej w żelazo  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ .

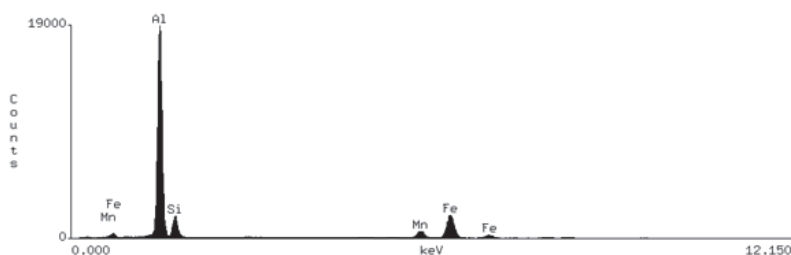


**Rys. 21.** Mikrostruktura siluminu wyjściowego w odlewie wykonanym w próbniku ATD:  $\alpha$ ,  $\alpha + \text{Al}_{15}(\text{Fe,Mn})_3\text{Si}_2 + \beta$ ,  $\alpha + \text{Al}_2\text{Cu} + \text{AlSiCuFeMnMgNi} + \beta$  [190]

a)

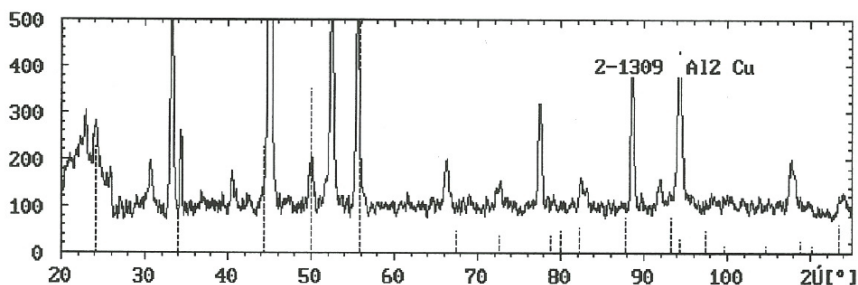


b)



**Rys. 22.** Wydzielenie fazy  $\text{Al}_{15}(\text{Fe,Mn})_3\text{Si}_2$  (a) oraz widmo EDS stężenia w niej pierwiastków składowych (b)

Występowanie fazy  $\text{Al}_2\text{Cu}$  w obrębie eutektyki poczwórnej określono na drodze dyfrakcji rentgenowskiej. Dyfraktogram rentgenowski identyfikacji tej fazy w stopie wyjściowym przedstawiono na rysunku 23.

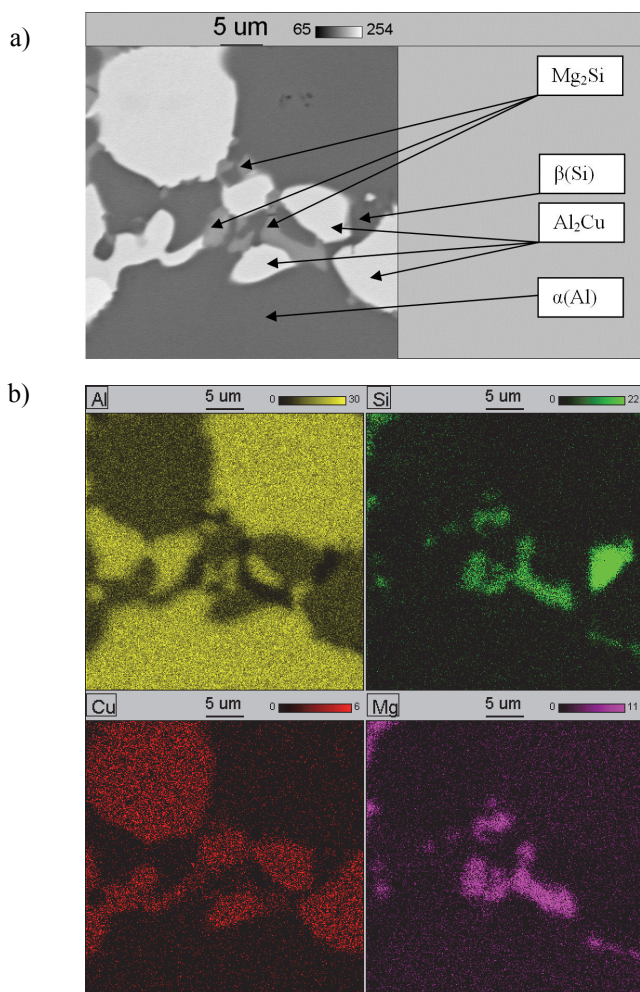


**Rys. 23.** Dyfraktogram rentgenowski identyfikacji fazy  $\text{Al}_2\text{Cu}$  w stopie wyjściowym

Zapis  $\text{AlSiCuFeMgMnNi}$  należy traktować umownie, gdyż nie oznacza on fazy międzymetalicznej zawierającej jednocześnie wszystkie uwzględnione w nim pierwiastki, lecz szereg faz mogących te pierwiastki zawierać. Taka sytuacja jest możliwa ze względu na dużą złożoność składu chemicznego

analizowanego siluminu. Spychanie przez front krystalizacji fazy  $\alpha(\text{Al})$  oraz eutektyki potrójnej pierwiastków nie występujących w tych fazach do cieczy może doprowadzić do mikrosegregacji tych pierwiastków i, w konsekwencji, zróżnicowania składu chemicznego cieczy resztkowej w różnych obszarach siluminu. Wówczas w eutektyce poczwórnej w różnych obszarach siluminu mogą krystalizować drobne fazy międzymetaliczne o różnym składzie chemicznym i budowie fazowej.

Na rysunku 24 (a, b) przedstawiono przykładowy obszar eutektyki poczwórnej badanego siluminu oraz mapę względnego stężenia w nim Al, Si, Mg i Cu. Z danych przedstawionych na rys. 24 można wywnioskować występowanie w tym obszarze roztworów stałych siluminu  $\alpha(\text{Al})$  i  $\beta(\text{Si})$  oraz faz międzymetalicznych  $\text{Al}_2\text{Cu}$  i  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . Analogiczne analizy przeprowadzone w innych obszarach próbki wykazały występowanie w obrębie eutektyki poczwórnej faz międzymetalicznych krystalizujących w układach Al-Cu-Ni, Al-Fe-Mn-Si i Al-Cu-Mg-Si.

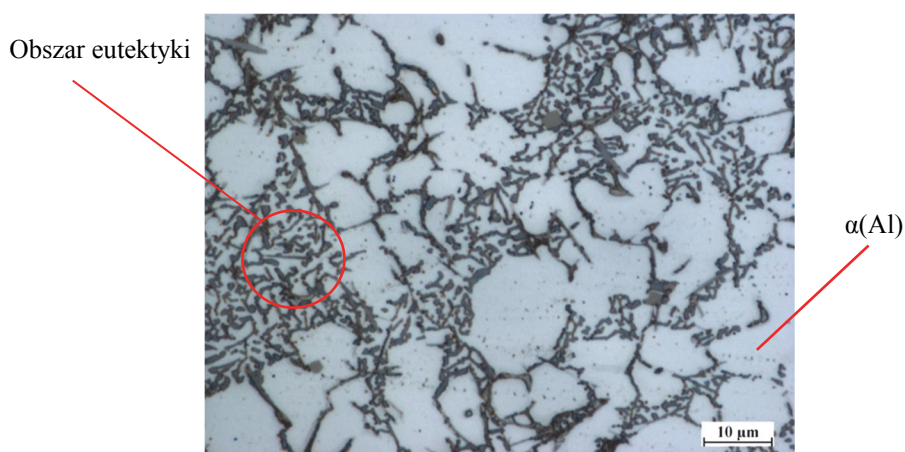


**Rys. 24.** Przykładowy obszar eutektyki poczwórnej siluminu EN AC-46000 (a) oraz mapę względnego stężenia w nim Al, Si, Cu i Mg (b)



Z przedstawionych powyżej danych wynika, że proces krystalizacji badanego siluminu gatunku EN AC-4600 rozpoczyna się w temperaturze  $t_{pk} = 590^{\circ}\text{C}$  od krystalizacji dendrytów roztworu stałego  $\alpha$ . Krystalizacja dendrytów kończy się w temperaturze  $t_B = 566^{\circ}\text{C}$ , w której rozpoczyna się krystalizacja eutektyki potrójnej  $\alpha + \text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2 + \beta$ . Po zakończeniu krystalizacji tej eutektyki w temperaturze  $t_H = 519^{\circ}\text{C}$  zaczyna krystalizować eutektyka poczwórna  $\alpha + \text{Al}_2\text{Cu} + \text{AlSiCuFeMgMnNi} + \beta$ . Koniec krystalizacji eutektyki poczwórnej jest jednocześnie zakończeniem krystalizacji stopu. Ma to miejsce w temperaturze  $t_L = 469^{\circ}\text{C}$ . Punkty A, E i K występują w chwili najintensywniejszego wydzielania się ciepła krystalizacji kolejno: fazy  $\alpha(\text{Al})$  oraz eutektyk potrójnej i poczwórnej.

Na rysunku 25 przedstawiono mikrostrukturę siluminu wyjściowego gatunku EN AC-46000 odlewane go ciśnieniowo.



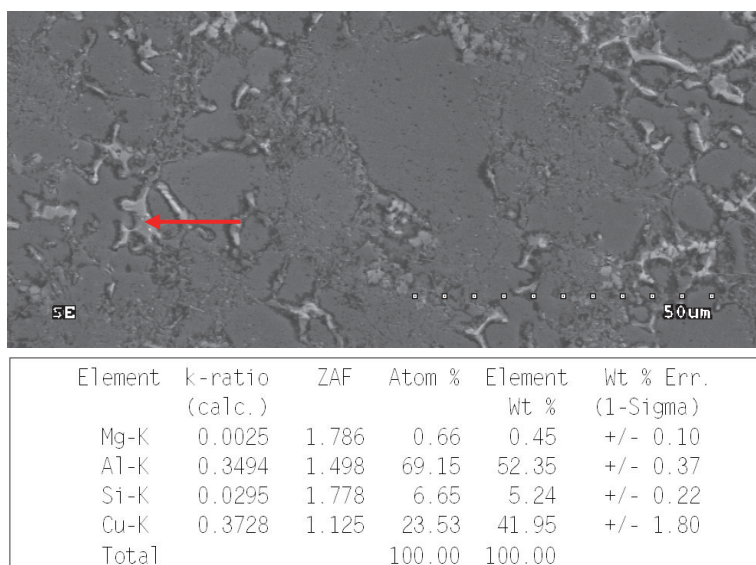
**Rys. 25.** Mikrostruktura siluminu wyjściowego gatunku EN AC-46000 uzyskana w odlewie ciśnieniowym:  $\alpha(\text{Al})$ , obszar eutektyki [190]

Mikrostruktura składa się z dendrytów roztworu stałego  $\alpha(\text{Al})$  oraz eutektyk, złożonych z roztworów  $\alpha(\text{Al})$ ,  $\beta(\text{Si})$  i faz międzymetalicznych. Eutektyczne wydzielanie fazy  $\beta(\text{Si})$  posiadają morfologią płytkową. Mikrostruktura ta różni się od siluminu wyjściowego odlewane go do formy skorupowej przede wszystkim wielkością wydzieleni poszczególnych faz. Spowodowane jest to znacznie większą intensywnością odprowadzania ciepła z odlewu przez formę ciśnieniową w porównaniu z formą skorupową. Oprócz znaczącego zmniejszenia wielkości wydzieleni poszczególnych faz intensywne odbieranie ciepła przez formę ciśnieniową może skutkować przesyleniem roztworu stałego  $\alpha(\text{Al})$  dodatkami stopowymi, w wyniku czego można uzyskać mniejszy udział objętościowy faz międzymetalicznych w siluminie. Duża intensywność odprowadzania ciepła z odlewu może doprowadzić również do uzyskania bardziej zwartej morfologii wydzieleni faz międzymetalicznych. W przedstawionej mikrostrukturze nie występują fazy międzymetaliczne o morfologii „chińskiego pisma”. Badania dyfrakcyjne



wykazały obecność w stopie faz międzymetalicznych:  $\text{Al}_2\text{Cu}$ ,  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  oraz innych faz krystalizujących w układach: Al-Fe-Si, Al-Cu-Fe i Mn-Ni-Si.

Ze względu na bardzo intensywnie przebiegający proces krystalizacji siluminu w formie ciśnieniowej skład chemiczny poszczególnych faz może w znacznym stopniu odbiegać od równowagowego. Przykładowo na rysunku 26 przedstawiono wyniki analizy punktowej składu chemicznego wybranego wydzielenia fazy międzymetalicznej badanego siluminu. Wyniki wskazują, że może być to faza  $\text{Al}_2\text{Cu}$  z rozpuszczonymi magnezem i krzemem w ilości odpowiednio 0,45 i 5,24% wag.



**Rys. 26.** Wyniki punktowej analizy składu chemicznego fazy międzymetalicznej uzyskanej w mikrostrukturze odlanego pod ciśnieniem siluminu EN AC-46000. Strzałka wskazuje fazę poddaną analizie

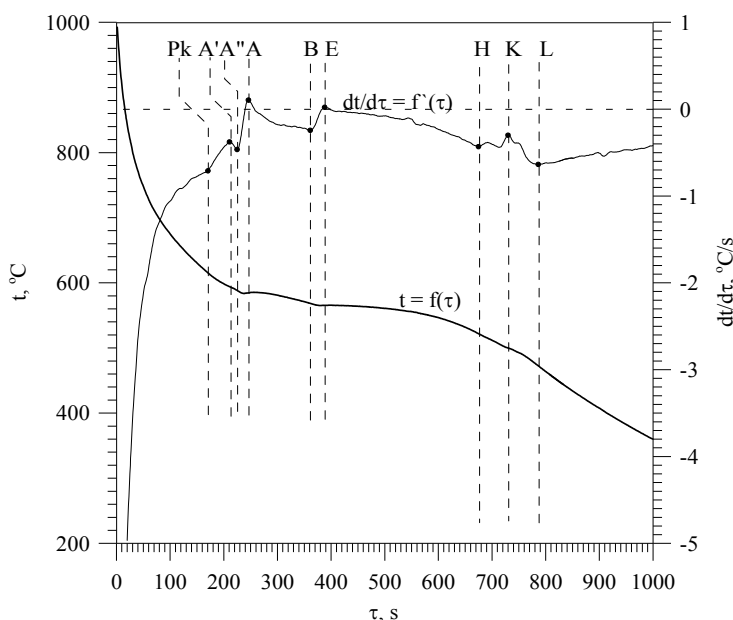
## 5.2. Proces krystalizacji, mikrostruktura i właściwości siluminów z dodatkiem Cr, Mo, V i W

W rozdziale przedstawiono wyniki badania wpływu osobno i jednocześnie wprowadzanych Cr, Mo, V i W na proces krystalizacji siluminu w próbniku ATD, jego mikrostrukturę uzyskaną w odlewach wykonywanych w próbniku i pod ciśnieniem oraz właściwości mechaniczne uzyskiwane w odlewach ciśnieniowych.

### 5.2.1. Wpływ Cr

Wprowadzenie do siluminu wyjściowego 0,1% wag. chromu nie zmienia istotnie przebiegu krzywych ATD. Również w jego mikrostrukturze uzyskanej w próbniku ATD nie stwierdzono różnic w stosunku do siluminu wyjściowego. Atomy wprowadzonego do siluminu chromu mogły rozpuścić się w roztworze stałym  $\alpha(\text{Al})$  lub przyłączyć do faz międzymetalicznych będących składowymi

eutektyki potrójnej i poczwórnej. Chrom wprowadzony do siluminu w ilości około 0,1% wag. nie spowodował zmiany morfologii faz międzymetalicznych w nim występujących. Wprowadzenie do siluminu większej ilości chromu spowodowało wywołanie na krzywych ATD dodatkowego efektu cieplnego. Na rysunku 27 przedstawiono przykładowo krzywe ATD siluminu zawierającego około 0,3% wag. Cr.

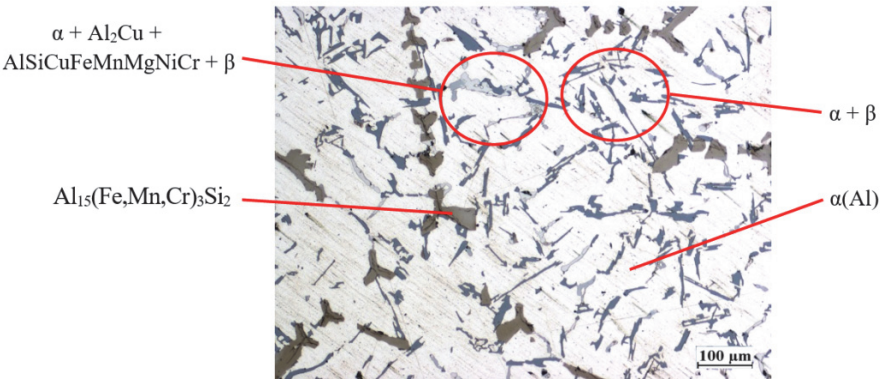


**Rys. 27.** Krzywe ATD siluminu z dodatkiem około 0,3% wag. chromu [190]

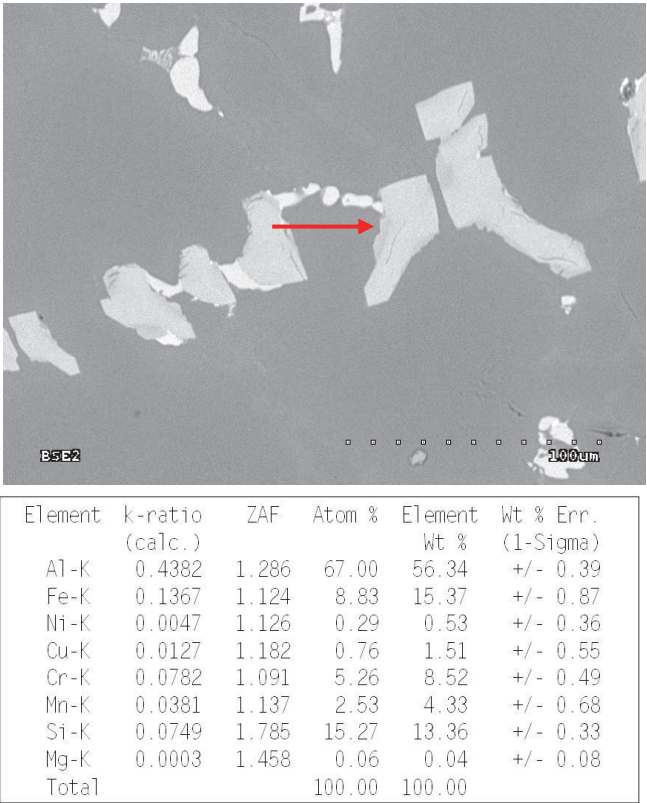
Taka ilość chromu spowodowała wystąpienie na krzywej derywacyjnej pełnego efektu cieplnego, oznaczonego jako PkA'A''. Z wystąpieniem na krzywych efektu PkA'A'' współgra pojawienie się w mikrostrukturze siluminu fazy, której nie było w siluminie wyjściowym oraz zawierającym 0,1% wag. Cr.

Mikrostrukturę siluminu zawierającego 0,3% Cr z oznaczonymi fazami składowymi przedstawiono na rysunku 28. Faza ta posiada morfologię zbliżoną do dendrytycznej. Przedstawione na rysunku 29 wyniki punktowej analizy składu chemicznego, przeprowadzonej w wybranym wydzieleniu „nowej” fazy wskazują, że jest to prawdopodobnie faza  $\text{Al}_{15}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr})_3\text{Si}_2$  z rozpuszczoną niewielką ilością Cu i Ni. Efekt cieplny PkA'A'', związany z krystalizacją fazy  $\text{Al}_{15}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr})_3\text{Si}_2$ , występuje przed efektem A'AB wywołanym krystalizacją dendrytów roztworu stałego  $\alpha(\text{Al})$ , więc przy odpowiednio wysokiej zawartości chromu faza ta może krystalizować pierwotnie. Analogiczny efekt występuje również na krzywych ATD siluminów zawierających 0,4 i 0,5% Cr. Na krzywych ATD siluminu zawierającego 0,2% wag. Cr występuje niepełny efekt cieplny bez wyraźnego maksimum lokalnego. Ma on postać załamania krzywej derywacyjnej, które charakteryzuje się stopniowym wzrostem szybkości stygnięcia stopu „dt/dτ” w obszarze występowania całego efektu. Maksymalną

wartość „ $dt/d\tau$ ” uzyskano więc na końcu efektu cieplnego. Wzrost zawartości chromu powoduje zwiększenie ilości i wielkości wydzielen pierwtnej fazy  $Al_{15}(Fe,Mn,Cr)_3Si_2$  w siluminie.



**Rys. 28.** Mikrostruktura siluminu z dodatkiem około 0,3% wag. chromu w odlewie wykonanym w próbniku ATD:  $Al_{15}(Fe,Mn,Cr)_3Si_2$ ,  $\alpha(Al)$ ,  $\alpha + \beta$ ,  $\alpha + Al_2Cu + AlSiCuFeMnMgNiCr + \beta$



**Rys. 29.** Wyniki punktowej analizy składu chemicznego predendrytycznej fazy między-metalicznej uzyskanej w mikrostrukturze badanego siluminu odlanego do formy skorupowej. Strzałka wskazuje fazę poddaną analizie

Istotną różnicą, jaką uzyskano w mikrostrukturze siluminu zawierającego 0,2% wag. lub więcej chromu w stosunku do siluminu o mniejszej zawartości tego pierwiastka, jest brak fazy  $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$  o morfologii szkieletowej. Krystalizująca pierwotnie faza  $Al_{15}(Fe,Mn,Cr)_3Si_2$  pochłania w dużej mierze atomy Fe i Mn, co powoduje w obrębie efektu cieplnego BEH, krystalizację klasycznej eutektyki podwójnej  $\alpha(Al) + \beta(Si)$ , niezawierającej fazy  $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$ . Efekt HKL (rys. 27) jest analogiczny dla wszystkich badanych siluminów zawierających chrom i pochodzi od krystalizacji eutektyki poczwórnej  $\alpha + Al_2Cu + AlSiCuFeMgMnNiCr + \beta$ .

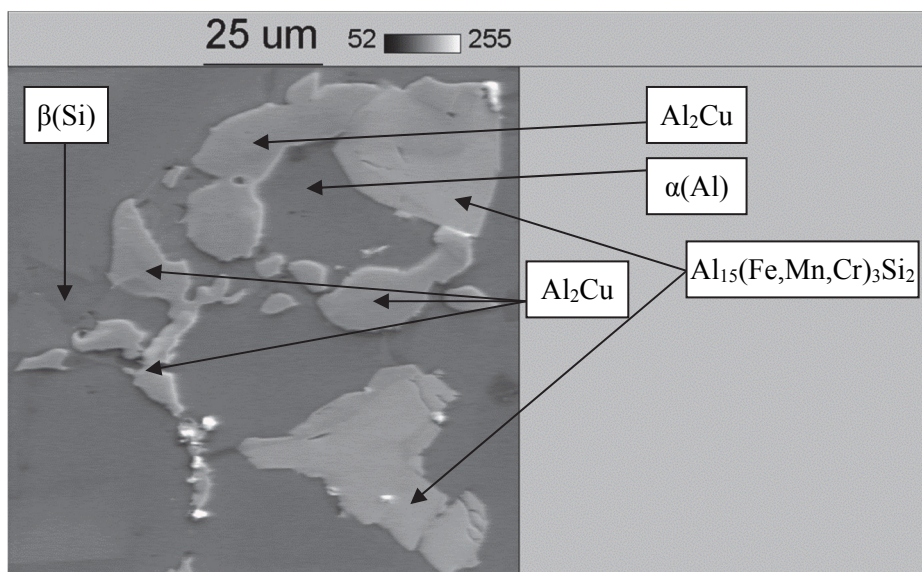
Przykładowy obszar eutektyki poczwórnej występujący w siluminie zawierającym 0,4% wag. Cr wraz z mapą rozkładu w nim Al, Si, Fe, Cr, Mn i Cu przedstawiono na rysunku 30. Z przedstawionych danych wynika występowanie w obszarze tej eutektyki faz  $\alpha(Al)$ ,  $\beta(Si)$ ,  $Al_2Cu$  i  $Al_{15}(Fe,Mn,Cr)_3Si_2$ .

Krzywe ATD siluminu o różnej zawartości Cr różnią się wartościami temperatury „t” w poszczególnych punktach charakterystycznych. Zestawienie wartości temperatury w poszczególnych punktach krzywych ATD uzyskanych dla siluminu wyjściowego oraz siluminów zawierających Cr przedstawiono w tabeli 11.

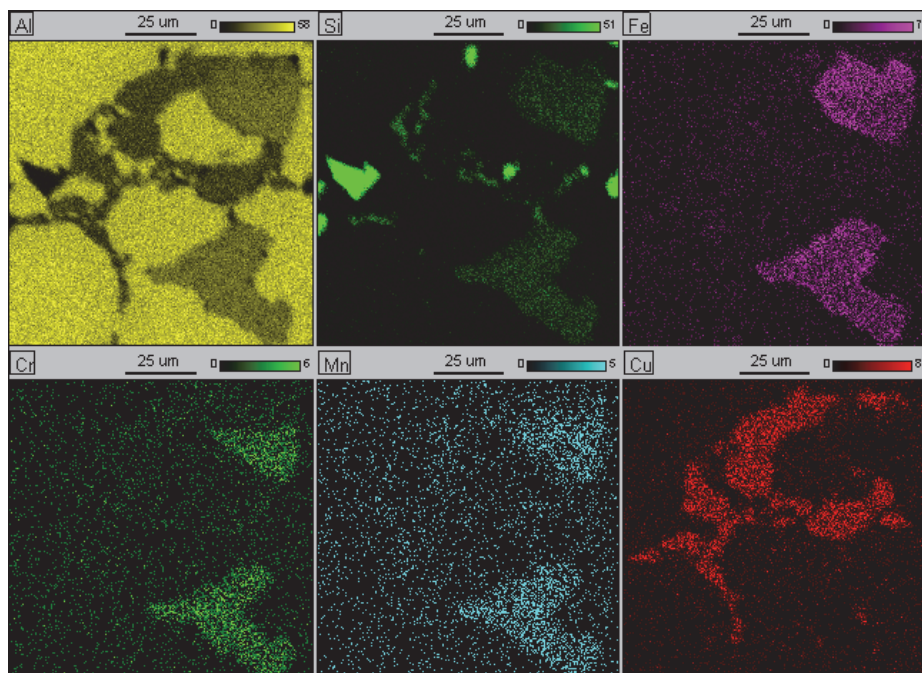
**Tabela 11.** Zestawienie wartości temperatury „t” w punktach charakterystycznych siluminu wyjściowego oraz siluminów zawierających Cr [190]

Zawartość Cr, % wag.	Temperatura t, °C								
	Pk	A'	A''	A	B	E	H	K	L
0,0	590	-	-	580	566	562	519	496	469
0,1	591	-	-	583	567	564	511	489	460
0,2	609	589	-	586	570	566	515	493	464
0,3	615	594	589	585	569	565	522	500	473
0,4	620	606	592	585	569	566	524	503	470
0,5	639	617	598	585	570	566	525	506	473

a)



b)



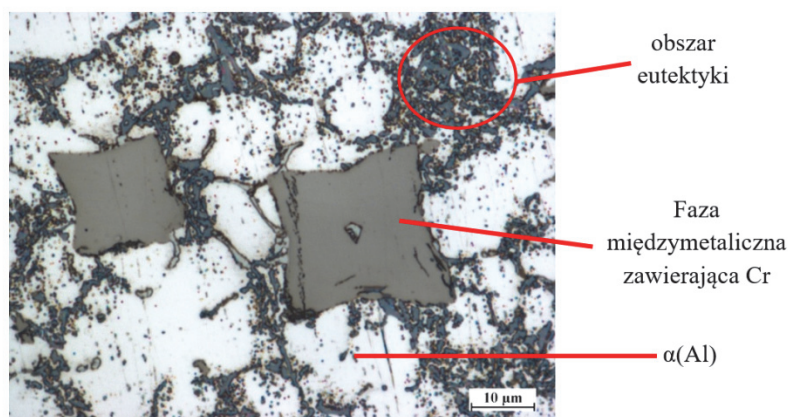
**Rys. 30.** Przykładowy obszar eutektyki poczwórnej siluminu zawierającego 0,4% wag. Cr (a) oraz mapa rozkładu w nim Al, Si, Fe, Cr, Mn i Cu (b)

Z danych przedstawionych w tab. 11 wynika, że zwiększenie zawartości chromu w siluminie powoduje podwyższenie wartości temperatury w punkcie Pk, czyli temperatury początku krystalizacji stopu. Zauważyć można również wzrost



wartości „t” w punktach A' i A". Są to punkty związane z tworzeniem się predendrytycznych wydzieli fazy  $\text{Al}_{15}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr})_3\text{Si}_2$ . W pozostałych punktach nie wykazano usystematyzowanego wpływu zawartości chromu w siluminie na zmiany wartości temperatury „t”.

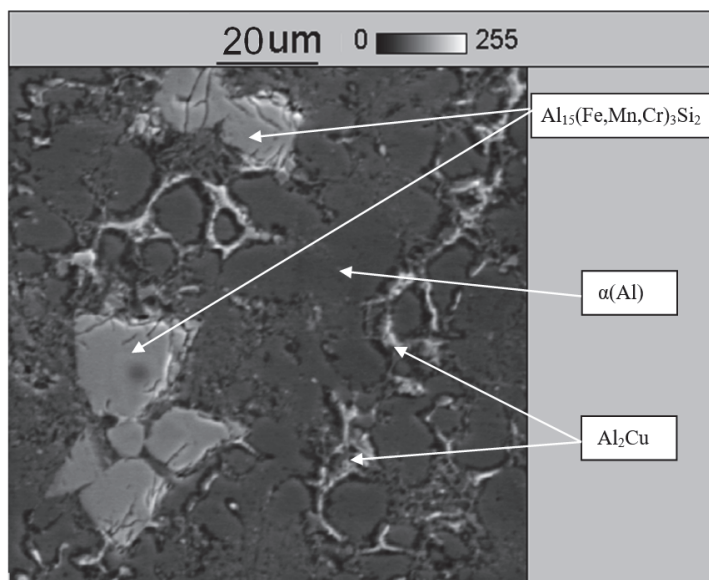
W siluminach odlewanych pod ciśnieniem dodatek chromu spowodował zmianę morfologii eutektycznych wydzieli krzemu z płytkowej na bardziej zwartą. Wprowadzenie 0,1% wag. Cr nie spowodowało znaczących zmian pod względem rodzaju faz występujących w siluminie. Zaobserwowane tam fazy międzymetaliczne występują głównie w obszarach eutektyki lub w przestrzeniach międzidendrytycznych. W siluminie z dodatkiem około 0,2% wag. Cr tworzy się „nowa” faza międzymetaliczna o morfologii zbliżonej do „czteroramiennej gwiazdy”, której wydzielenia wnikają zarówno w dendryty fazy  $\alpha(\text{Al})$ , jak i obszary występowania eutektyki. Wielkość wydzieli tych faz w siluminie zawierającym około 0,2% wag. Cr dochodzi do 5  $\mu\text{m}$ . Zwiększenie zawartości dodatku chromu do 0,4 i 0,5% wag. powoduje uzyskanie morfologii „nowej” fazy zbliżonej do ścianowej. Pozwala to wnioskować, iż są to fazy zawierające chrom, które krystalizują pierwotnie z cieczy w temperaturze wyższej od pozostałych faz występujących w stopie. Przykładowo na rysunku 31 przedstawiono mikrostrukturę siluminu odlewane ciśnieniowo, zawierającego 0,5% Cr z wydzieleniami tej fazy.



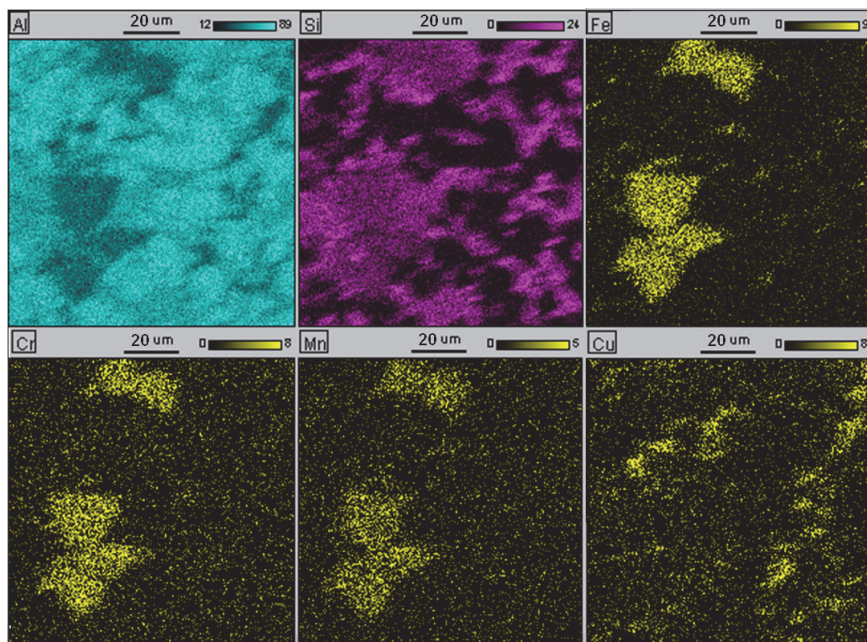
**Rys. 31.** Mikrostruktura odlewu ciśnieniowego wykonanego z siluminu zawierającego 0,5% wag. chromu. Mikrostruktura: faza międzymetaliczna zawierająca Cr,  $\alpha(\text{Al})$ , obszar eutektyki [190]

Wielkość wydzieli fazy zawierającej chrom zwiększa się wraz ze wzrostem zawartości chromu w siluminie. Przy zawartości 0,4% Cr ich wielkość dochodzi do  $\sim 35 \mu\text{m}$ , a dla 0,5% wag. Cr wydzielenia „nowej” fazy osiągają do  $\sim 40 \mu\text{m}$ . Jednoczesne zwiększanie się zawartości chromu w siluminie i wielkości wydzieli „nowej” fazy pozwala wnioskować, że faza ta zawiera chrom. Na rysunku 32 przedstawiono przykładowy obszar siluminu zawierający tę fazę oraz mapę względnego stężenia w nim Al, Si, Fe, Cr, Mn i Cu.

a)



b)



**Rys. 32.** Przykładowy obszar zawierający wydzielenie „nowej” fazy (a) oraz mapa względnego stężenia w nim Si, Fe, Cr, Mn i Cu (b)

Podwyższone stężenie Al, Si, Fe, Cr i Mn w obszarze „nowej” fazy wskazuje, że jest to prawdopodobnie faza międzymetaliczna  $\text{Al}_{15}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr})_3\text{Si}_2$ . Wysokie stężenie aluminium oraz jednocześnie aluminium i miedzi w obszarze otaczającym analizowane wydzielenie fazy  $\text{Al}_{15}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr})_3\text{Si}_2$  wskazuje na

występowanie w nim dendrytów fazy  $\alpha$  oraz eutektyki zawierającej wydzielenia fazę  $\text{Al}_2\text{Cu}$ .

Podstawowe właściwości mechaniczne odlewanego pod ciśnieniem siluminu wyjściowego oraz siluminów z dodatkiem chromu przedstawiono w tabeli 12. Z zawartych w niej danych wynika możliwość podwyższenia poszczególnych właściwości przez wprowadzenie do siluminu chromu. Najistotniejszy wzrost wartości uzyskano dla wydłużenia względnego  $A$  i wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$ . Najwyższe wartości  $A = 5,0\%$  i  $R_m = 256 \text{ MPa}$  uzyskano przy zawartości  $0,2\%$  wag. Cr. Dało to wzrost względny w odniesieniu do siluminu wyjściowego wynoszący  $47\%$  dla  $A$  oraz  $30\%$  dla  $R_m$ . Najwyższą wartość twardości  $HB = 118$  uzyskano dla zawartości  $0,3\%$  wag. Cr. Daje to wzrost o  $17\%$  w stosunku do twardości siluminu wyjściowego. Najmniej istotnie dodatek chromu wpłynął na poziom umownej granicy plastyczności  $R_{p0,2}$ . Najwyższą wartością  $R_{p0,2} = 111 \text{ MPa}$  charakteryzuje się silumin zawierający około  $0,2\%$  wag. Cr. Względem siluminu wyjściowego  $R_{p0,2}$  wzrosło o  $10\%$ .

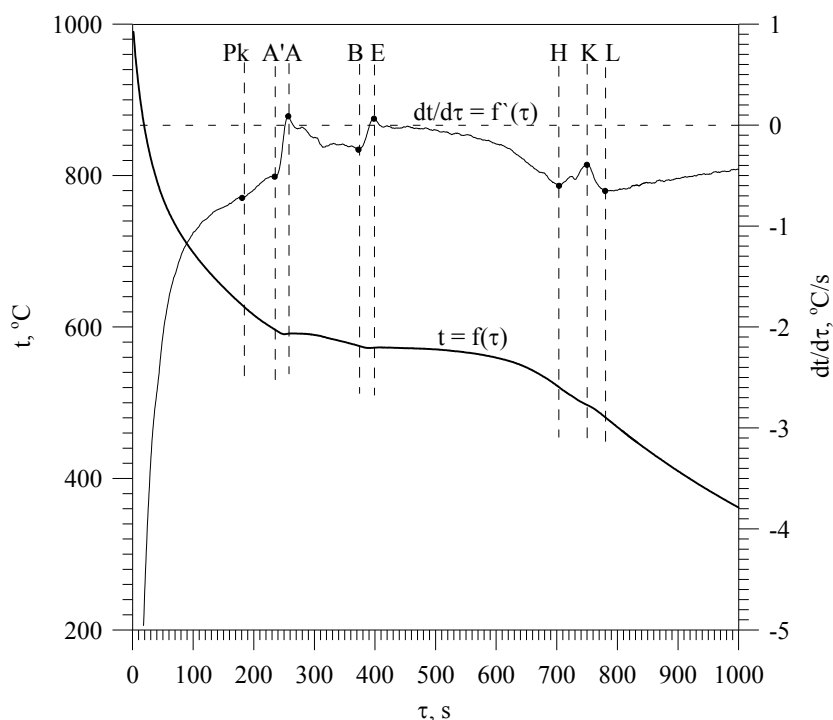
**Tabela 12.** Właściwości mechaniczne siluminu wyjściowego oraz zawierających Cr wraz z odchyleniem standardowym  $\sigma$  [190]

Zawartość Cr, % wag.	Właściwości mechaniczne							
	$R_m$ , MPa	$\sigma_{R_m}$ , MPa	$R_{p0,2}$ , MPa	$\sigma_{R_{p0,2}}$ , MPa	$A$ , %	$\sigma_A$ , %	HB	$\sigma_{HB}$
0,0	197	14,4	101	4,5	3,4	0,85	101	1,0
0,1	212	16,8	97	2,5	3,5	0,50	108	1,0
0,2	256	5,5	111	6,6	5,0	0,08	116	0,0
0,3	238	2,4	107	5,3	4,8	0,48	118	8,5
0,4	234	5,7	109	3,2	4,7	0,65	103	0,6
0,5	218	16,0	104	2,9	3,7	0,59	104	0,0

### 5.2.2. Wpływ Mo

Wprowadzenie do badanego siluminu dodatku molibdenu w ilości około  $0,1$ ;  $0,2$ ;  $0,3$  i  $0,4\%$  wag. nie zmieniło przebiegu krzywych ATD względem krzywych uzyskanych dla siluminu wyjściowego EN AC-46000 (rys. 20). W związku z brakiem na krzywych zarejestrowanych dla tych siluminów dodatkowych efektów cieplnych, zbliżonym do równowagowego przebiegiem procesu ich krystalizacji oraz brakiem rozpuszczalności molibdenu w aluminium należy przypuszczać, że molibden ułożył się w fazach międzymetalicznych, wchodzących w skład krystalizujących w stopie eutektyk. Krzywe ATD siluminu zawierającego  $0,5\%$  Mo przedstawiono na rysunku 33.





**Rys. 33.** Krzywe ATD uzyskane dla siluminu EN AC-46000 z dodatkiem 0,5% wag. molibdenu

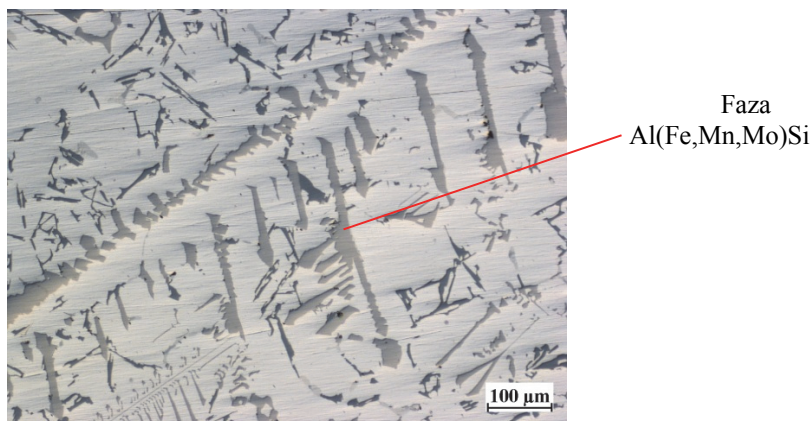
Widoczny jest na nich dodatkowy efekt cieplny, oznaczony jako PkA' występujący jeszcze przed efektem cieplnym A'AB pochodzącym od krystalizacji fazy  $\alpha$ . Efekt ten występuje w zakresie temperatury od 630°C do 594°C i jest prawdopodobnie wywołany perytektyczną krystalizacją faz międzymetalicznych zawierających Mo. Występowanie bogatej w żelazo fazy  $\alpha$ -Al(Fe,Mo)Si w siluminie zawierającym molibden wykazano w pracy [154]. Biorąc pod uwagę stosunkowo wysoką zawartość Mn w siluminie wyjściowym należy przypuszczać, że pierwiastek ten również wbuduje się w tą fazę.

W tabeli 13 przedstawiono zestawienie wartości temperatury „t” w punktach charakterystycznych badanych siluminów. Z przedstawionych danych wynika podwyższenie temperatury początku krystalizacji (punkt Pk) badanego siluminu, zachodzące wraz ze wzrostem zawartości w nim Mo. Podwyższanie przez molibden temperatury likwidus stopów aluminium jest zgodne z układem równowagi fazowej Al-Mo (rys. 15). Z danych zawartych w tab. 13 wynika brak jednoznacznych zależności pomiędzy stężeniem Mo w siluminie a wartościami temperatury w pozostałych punktach oraz wartościami szybkości stygnięcia.

**Tabela 13.** Zestawienie wartości temperatury „t” w punktach charakterystycznych siluminu wyjściowego oraz siluminów zawierających Mo [186]

Zawartość Mo, % wag.	Temperatura t, °C							
	Pk	A'	A	B	E	H	K	L
0,0	586	-	586	573	568	510	494	466
0,1	589	-	587	574	571	509	493	467
0,2	592	-	588	577	571	515	496	472
0,3	594	-	591	578	574	517	497	481
0,4	598	-	592	582	575	520	499	480
0,5	630	594	591	575	572	521	497	478

Na rysunku 34 przedstawiono mikrostrukturę siluminu z dodatkiem 0,5% wag. Mo odlanego do formy skorupowej.

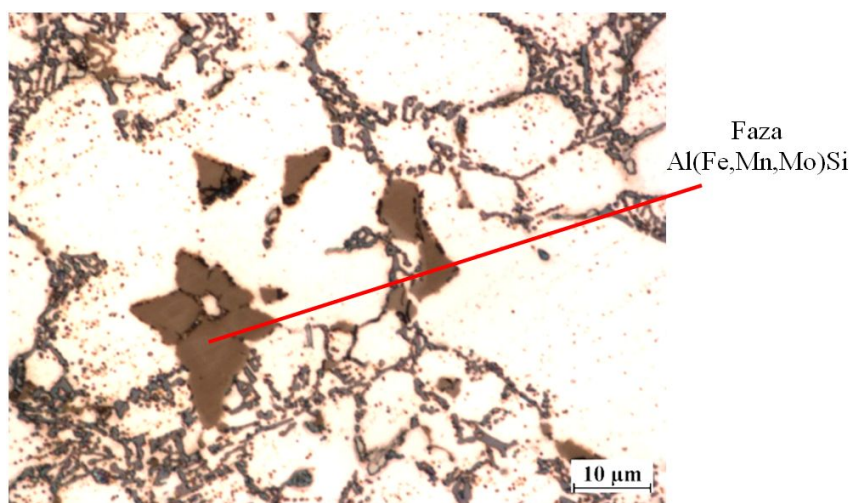


**Rys. 34.** Mikrostruktura siluminu, odlewane do formy skorupowej, z dodatkiem 0,5% wag. molibdenu: faza  $\text{Al(Fe,Mn,Mo)Si}$ ,  $\alpha(\text{Al})$ ,  $\alpha + \text{Al}_{15}(\text{FeMn})_3\text{Si}_2 + \beta$ ,  $\alpha + \text{Al}_2\text{Cu} + \text{AlSiCuFeMgMnNiMo} + \beta$  [186]

Z przedstawionych danych wynika, że w siluminach z dodatkiem około 0,5% wag. Mo występuje nowa faza o morfologii zbliżonej do dendrytycznej, która nie występowała w siluminie wyjściowym (rys. 21). Jest to prawdopodobnie perytektycznie krystalizująca faza międzymetaliczna  $\text{Al(Fe,Mn,Mo)Si}$ . Faza ta wystąpiła również w siluminie z dodatkiem około 0,4% wag. Mo. Dla takiej zawartości molibdenu wydzielenia fazy  $\text{Al(Fe,Mn,Mo)Si}$  mają rozmiary nieprzekraczające 50  $\mu\text{m}$ . Znacznie większa ilość wydzielen tej fazy widoczna jest w siluminie z dodatkiem 0,5% wag. Mo. Rozmiary jej wydzielen dochodzą

wówczas do  $\sim 300\text{ }\mu\text{m}$ . Stosunkowo duża ilość wydzieleni fazy  $\text{Al(Fe,Mn,Mo)Si}$  wywołała wystąpienie efektu cieplnego  $\text{P}_{\text{KA}}$  na krzywych ATD siluminu zawierającego 0,5% wag. Mo (rys. 33). Przy mniejszej zawartości molibdenu efekt ten nie wystąpił.

Mikrostruktura siluminów z dodatkiem molibdenu odlewanych ciśnieniowo jest analogiczna do odlewanych tą technologią siluminów zawierających chrom. Występujące w eutektyce wydzielenia krzemu mają postać bardziej zwartą w porównaniu z siluminem wyjściowym (rys. 25). Dodatkowe fazy wywołane wprowadzeniem do siluminu molibdenu pojawiają się w jego mikrostrukturze od zawartości 0,2% wag. tego pierwiastka. Przy tej zawartości molibdenu rozmiary tych faz nie przekraczają  $5\text{ }\mu\text{m}$  i posiadają morfologię zwartą nieścianową. W siluminach zawierających około 0,4% i 0,5% Mo ich rozmiary przekraczają  $10\text{ }\mu\text{m}$ . Oprócz stosunkowo dużych rozmiarów fazy te w siluminach z dodatkiem 0,4% i 0,5% Mo posiadają zbliżoną do ścianowej morfologię „czteroramiennej gwiazdy” lub wieloboku. Na rysunku 35 przedstawiono przykładowo mikrostrukturę siluminu z dodatkiem 0,4% wag. Mo z zaznaczonymi wydzieleniami fazy  $\text{Al(Fe,Mn,Mo)Si}$ .



**Rys. 35.** Mikrostruktura siluminu, odlewane pod ciśnieniem z dodatkiem 0,4% wag. molibdenu: faza  $\text{Al(Fe,Mn,Mo)Si}$ ,  $\alpha(\text{Al})$ , obszar eutektyki [186]

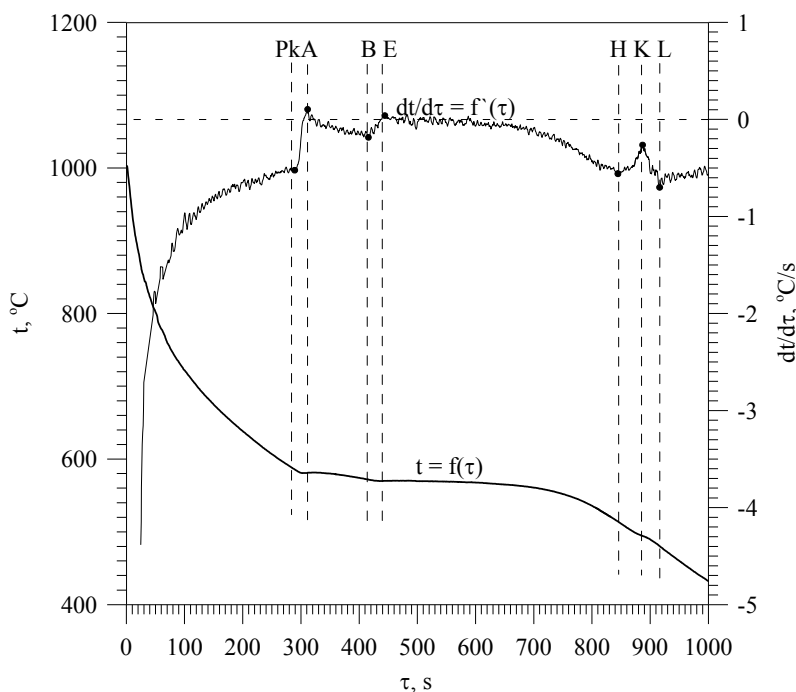
Podstawowe właściwości mechaniczne badanych siluminów przedstawiono w tabeli 14. Z zaprezentowanych w niej danych wynika możliwość uzyskania wyższych wartości wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$  i wydłużenia względnego  $A$  w siluminie zawierającym Mo w stosunku do siluminu wyjściowego. Najwyższe wartości  $R_m = 269\text{ MPa}$  oraz  $A = 5,2\%$  uzyskano dla dodatku 0,4% Mo, co daje wzrost  $R_m$  o 7,6% oraz  $A$  o 13,8% w ujęciu względnym.

**Tabela 14.** Właściwości mechaniczne siluminu wyjściowego oraz zawierających Mo wraz z odchyleniem standardowym  $\sigma$  [186]

Zawartość Mo, % wag.	Właściwości mechaniczne							
	$R_m$ , MPa	$\sigma_{R_m}$ , MPa	$R_{p0,2}$ , MPa	$\sigma_{R_{p0,2}}$ , MPa	A, %	$\sigma_A$ , %	HB	$\sigma_H$ B
0,0	250	16,6	147	8,9	4,6	0,6	122	1,3
0,1	253	9,4	103	0,9	4,2	0,6	110	0,5
0,2	249	3,8	92	6,9	4,7	0,3	113	1,0
0,3	258	17,5	104	3,1	4,7	1,0	112	0,5
0,4	269	15,3	110	2,9	5,2	0,5	112	0,5
0,5	261	15,6	111	4,4	4,6	0,6	109	4,1

### 5.2.3. Wpływ V

Wprowadzenie do badanego siluminu wanadu w ilości od 0,1% do 0,5% wag. nie zmieniło istotnie przebiegu krzywych ATD. Krzywe ATD uzyskane dla siluminu zawierającego około 0,5% wag. V przedstawiono na rysunku 36.



**Rys. 36.** Krzywe ATD uzyskane dla siluminu EN AC-46000 z dodatkiem 0,5% wag. wanadu [192]

Na krzywych występują analogiczne efekty cieplne, jak w przypadku siluminu nie zawierającego wanadu (rys. 20). Brak dodatkowych efektów cieplnych na krzywych ATD siluminów z dodatkiem wanadu może świadczyć zarówno o przyłączeniu się atomów tego pierwiastka do fazy  $\alpha(Al)$ , jak i faz

międzymetalicznych istniejących w stopie. Z danych przedstawionych w pracach [105, 178] wynika, że wanad wbudowuje się w fazy międzymetaliczne bogate w żelazo, tworząc fazę  $Al_{15}(Fe,V)_3Si_2$  o morfologii chińskiego pisma lub też stabilizuje występowanie płytowej fazy  $Al_3FeSi$  o stosunkowo niedużych rozmiarach. W przypadku analizowanego siluminu, zawierającego również mangan, może wystąpić wzbogacona w ten pierwiastek faza  $Al_{15}(Fe,Mn,V)_3Si_2$ . Krzywe ATD siluminu niezawierającego oraz zawierającego wanad różnią się nieznacznie temperaturą w punktach charakterystycznych. Zestawienie wartości temperatury badanych siluminów przedstawiono w tabeli 15.

**Tabela 15.** Zestawienie wartości temperatury „t” w punktach charakterystycznych siluminu wyjściowego oraz siluminów zawierających V [192]

Zawartość V, % wag.	Temperatura t, °C						
	Pk	A	B	E	H	K	L
0,0	574	570	570	568	511	491	474
0,1	575	572	571	569	507	492	470
0,2	578	573	571	570	506	492	463
0,3	579	575	572	570	515	495	473
0,4	582	579	576	573	515	500	474
0,5	583	580	572	570	517	493	475

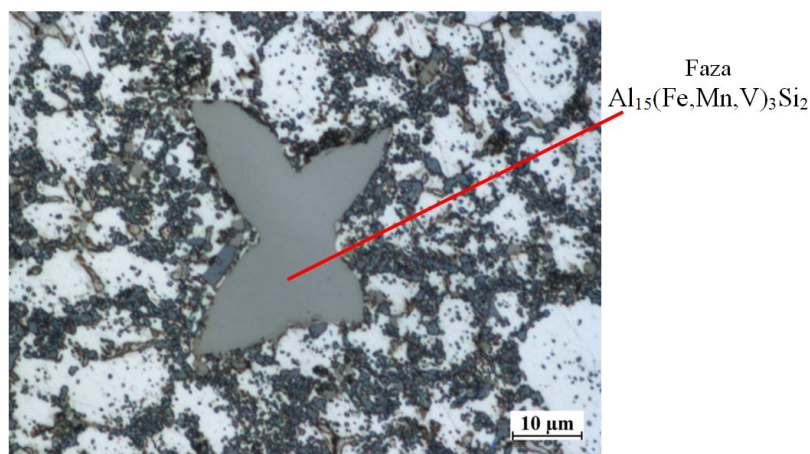
Z przedstawionych w tab. 15 danych wynika nieznaczne zwiększenie temperatury w punktach Pk i A, zachodzące wraz ze wzrostem zawartości wanadu w siluminie. Punkty Pk i A związane są z krystalizacją roztworu stałego  $\alpha(Al)$ . Wynika stąd, że zwiększenie zawartości V w siluminie powoduje podwyższenie temperatury początku krystalizacji. W związku z tym należy przyjąć, że wanad najprawdopodobniej wchodzi w skład roztworu stałego  $\alpha(Al)$  krystalizującego pierwotnie z cieczy. Mikrostrukturę odlanego do formy skorupowej siluminu zawierającego 0,5% wag. V przedstawiono na rysunku 37.



**Rys. 37.** Mikrostruktura odlewu z próbника ATD wykonanego z badanego siluminu z dodatkiem 0,3% wag. wanadu:  
 $\alpha(Al)$ ,  $\alpha + Al_{15}(Fe,Mn,V)_3Si_2 + \beta$ ,  $\alpha + Al_2Cu + AlSiCuFeMgMnNiV + \beta$  [192]

Z danych przedstawionych na rys. 36 wynika brak w mikrostrukturze siluminu zawierającego wanad w badanym zakresie nowych faz względem mikrostruktury siluminu niezawierającego tego pierwiastka. Jest to zgodne z brakiem występowania na krzywych ATD siluminów zawierających wanad nowych efektów cieplnych, które mogłyby wskazywać na tworzenie się nowych faz w mikrostrukturze siluminu. Można więc przyjąć, że dodatek wanadu w badanym zakresie nie wywołuje istotnych zmian w budowie fazowej badanego siluminu, a wanad przylacza się do faz, które występowały w mikrostrukturze siluminu wyjściowego EN AC-46000. Zaobserwowano jednak wyraźne zmniejszenie wydzieli krzemu eutektycznego przy zawartości wanadu 0,3-0,5% wag.

W mikrostrukturze siluminów odlewanych ciśnieniowo z dodatkiem wanadu występują dodatkowe fazy w porównaniu z siluminem wyjściowym. Najprawdopodobniej są to krystalizujące nierównowagowo fazy międzymetaliczne  $\text{Al}_{15}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{V})_3\text{Si}_2$ . Widoczne są one w siluminach zawierających od 0,2 do 0,5% wag. V. W badanym zakresie zawartości wanadu fazy tego typu nie występowały w siluminie odlewany do formy skorupowej. Przy zawartości około 0,2% wag. V fazy te posiadają morfologię zwartą, a ich wymiary nie przekraczają 10  $\mu\text{m}$ . Przy zawartości 0,4% i 0,5% V następuje zmiana morfologii wydzieli fazy zawierającej wanad ze zwartej na bardziej rozgałęzioną. Ich maksymalne rozmiary w siluminie zawierającym około 0,4% wag. V dochodzą do 25  $\mu\text{m}$ , natomiast przy zawartości około 0,5% osiągają 45  $\mu\text{m}$ . V. Na rysunku 38 przedstawiono przykładowo mikrostrukturę odlewanej pod ciśnieniem siluminu z dodatkiem 0,5% wag. wanadu.



**Rys. 38.** Mikrostruktura odlewu ciśnieniowego wykonanego z siluminu EN AC-46000 z dodatkiem 0,5% wag. wanadu:  $\alpha(\text{Al})$ , faza  $\text{Al}_{15}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{V})_3\text{Si}_2$ , eutektyka [192]

W tabeli 16 przedstawiono podstawowe właściwości mechaniczne odlewanej pod ciśnieniem siluminu EN AC-46000 bez dodatku oraz z dodatkiem wanadu.

**Tabela 16.** Właściwości mechaniczne siluminu EN AC-46000 bez i z dodatkiem V wraz z odchyleniem standardowym  $\sigma$  [192]

Zawartość V, % wag.	Właściwości mechaniczne							
	R <sub>m</sub> , MPa	$\sigma_{-R_m}$ , MPa	R <sub>p0,2</sub> , MPa	$\sigma_{-R_{p0,2}}$ , MPa	A, %	$\sigma_{-A}$ , %	HB	$\sigma_{-HB}$
0,0	197	14,4	101	4,5	3,4	0,85	108	1,0
0,1	228	18,8	113	3,0	2,9	0,66	112	0,5
0,2	226	3,0	113	6,6	2,7	0,19	116	1,0
0,3	248	7,9	107	8,8	3,6	0,24	112	0,5
0,4	244	22,8	109	2,3	3,4	0,85	113	2,0
0,5	209	8,4	106	10,2	2,6	0,12	112	1,0

Z przedstawionych danych wynika, że możliwe jest uzyskanie istotnie wyższych wartości wytrzymałości na rozciąganie R<sub>m</sub>, umownej granicy plastyczności R<sub>p0,2</sub> i twardości HB w siluminie zawierającym wanad w porównaniu z siluminem wyjściowym EN AC-46000. Należy zauważyć, że podwyższenie wartości tych właściwości ma miejsce bez obniżenia wartości wydłużenia względnego A. Najwyższe wartości: R<sub>m</sub> = 248 MPa uzyskano przy zawartości około 0,3% V; R<sub>p0,2</sub> = 113 MPa przy stężeniu 0,1% i 0,2% V oraz HB = 116 dla 0,2% V. Daje to odpowiednio wzrost względny R<sub>m</sub> o 26%; R<sub>p0,2</sub> o 12% oraz HB o 7%.

#### 5.2.4. Wpływ W

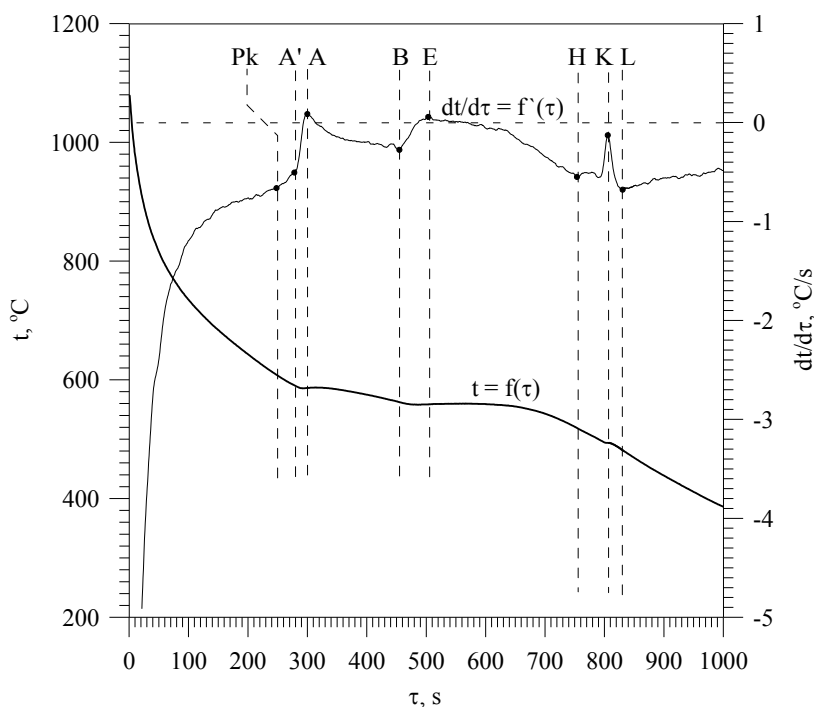
W przypadku siluminu z dodatkiem wolframu zarejestrowane krzywe ATD miały analogiczny przebieg do uzyskanych dla siluminów zawierających molibden. Wprowadzenie do siluminu wolframu w ilości od 0,1 do 0,4% wag. nie spowodowało istotnej zmiany przebiegu krzywych ATD w stosunku do siluminu wyjściowego (rys. 20). Po dodaniu do siluminu około 0,5% wag. W na krzywej derywacyjnej uzyskano dodatkowo efekt cieplny bez wyraźnego maksimum lokalnego PkA'.

Krzywe ATD siluminu z dodatkiem 0,5% wag. przedstawiono na rysunku 39. Niewystępowanie na krzywych ATD zarejestrowanych dla siluminu z dodatkiem od 0,1 do 0,4% wag. W dodatkowych efektów cieplnych w stosunku do siluminu wyjściowego świadczy o ulokowaniu się wolframu w fazach charakterystycznych dla siluminu wyjściowego. Mogą być nimi dendryty roztworu stałego  $\alpha(\text{Al})$  lub fazy międzymetaliczne, będące składowymi krystalizujących w stopie eutektyk. Z danych przedstawionych w [90] wynika możliwość tworzenia się fazy Al(Fe,Mn,W)Si w siluminach o stosunkowo dużej zawartości żelaza, manganu i wolframu.

Fazy zawierające dodatki wysokotopliwe powstają na ogół w początkowej fazie procesu krystalizacji stopu, w wyniku krystalizacji pierwotnej lub perytektycznej. Fazy tego typu mogą również krystalizować jako składowe mieszanin eutektycznych. Zestawienie wartości temperatury punktów charakterystycznych krzywych ATD przedstawiono w tabeli 17.

**Tabela 17.** Zestawienie wartości temperatury „t” w punktach charakterystycznych siluminu wyjściowego oraz siluminów zawierających wolfram

Zawartość W, % wag.	Temperatura t, °C							
	Pk	A'	A	B	E	H	K	L
0,0	586	-	584	568	565	513	489	459
0,1	590	-	586	569	569	516	489	472
0,2	587	-	582	564	553	513	492	472
0,3	590	-	578	558	549	513	488	470
0,4	588	-	582	560	553	516	490	470
0,5	608	591	586	563	559	519	494	482



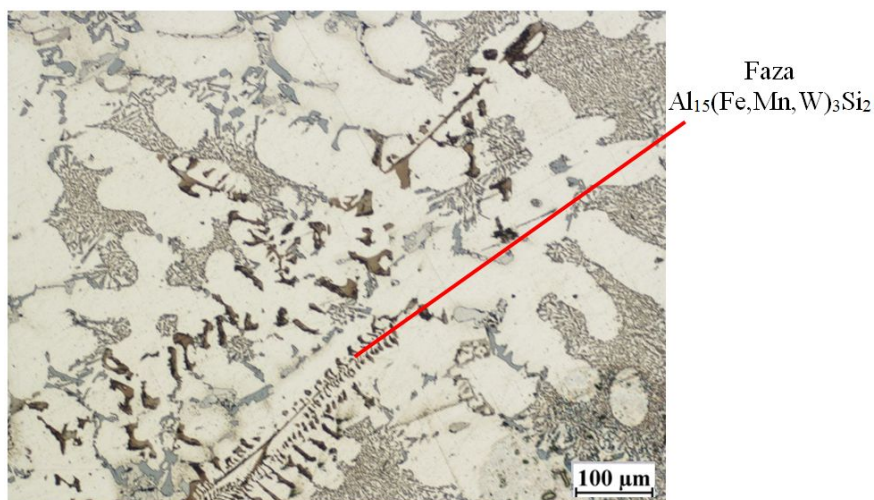
**Rys. 39.** Krzywe ATD siluminu z dodatkiem około 0,5% wag. wolframu

W oparciu o dane przedstawione w tabeli 17 nie można jednoznacznie stwierdzić, że w zakresie zawartości wolframu do 0,4% wag. dodatek ten powoduje podwyższenie temperatury w punkcie Pk. Istotne podwyższenie temperatury w tym punkcie nastąpiło po wprowadzeniu 0,5% wag. W. To podwyższenie temperatury związane jest z wystąpieniem na krzywych ATD (rys. 39) dodatkowego efektu cieplnego Pk'A wywołanego pierwotną krystalizacją faz międzymetalicznych zawierających wolfram.

W mikrostrukturze badanego siluminu po wprowadzeniu dodatku wolframu w ilości 0,1 i 0,2% wag. występuje faza bogata w żelazo  $Al_{15}(Fe,Mn,W)_3Si_2$

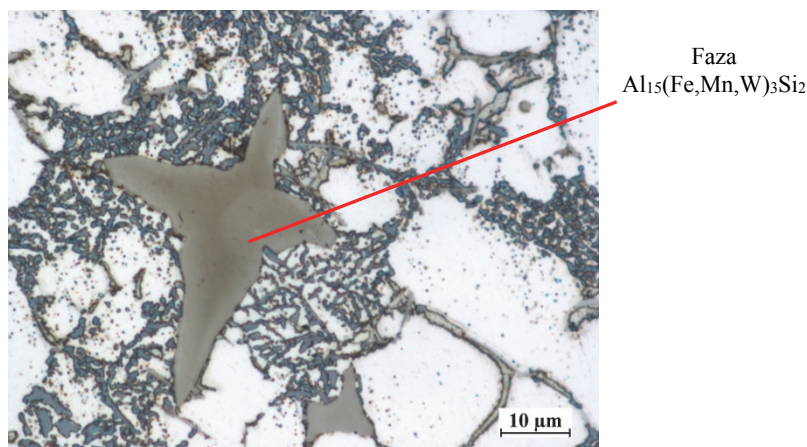


o morfologii „chińskiego pisma”. Zwiększenie zawartości wolframu do 0,3 i 0,4% wag. powoduje bardziej zwartą morfologię tej fazy, natomiast przy 0,5% wag. wolframu faza ta występuje dodatkowo w postaci dendrytów. Analogicznie jak miało to miejsce w siluminie z dodatkiem wanadu również wolfram wpłynął na kształt wydzieli krzemu. Zaobserwowano znaczące zmniejszenie wielkości wydzieli Si w siluminie zawierającym od 0,2 do 0,5% wag. W w stosunku do siluminu zawierającego 0,1% wag. W oraz siluminu wyjściowego (rys. 21). Przykładowo mikrostrukturę siluminu z dodatkiem 0,5% wag. wolframu uzyskaną w próbniku ATD przedstawiono na rysunku 40.



**Rys. 40.** Mikrostruktura odlewu z próbnika ATD wykonanego z badanego siluminu z dodatkiem 0,5% wag. wolframu: faza  $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{W})_3\text{Si}_2$ ;  $\alpha(\text{Al})$ ;  $\alpha + \text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{W})_3\text{Si}_2 + \beta$ ;  $\alpha + \text{Al}_2\text{Cu} + \text{AlSiCuFeMgMnNiW} + \beta$

W przypadku siluminu odlewane pod ciśnieniem wprowadzenie wolframu w ilości 0,1% nie spowodowało istotnych zmian mikrostruktury w stosunku do siluminu wyjściowego (rys. 24). Zwiększenie stężenia wolframu w zakresie 0,2-0,5% wag. powoduje występowanie w siluminie dodatkowych faz między-metalicznych  $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{W})_3\text{Si}_2$ . Fazy te przy zawartości 0,2 i 0,3% wag. posiadają morfologię zbliżoną do ścianowej stosunkowo mocno zwartą, a przy zawartości 0,4 i 0,5% W mają morfologię trzy- lub czteroramiennej gwiazdy. Mikrostrukturę badanego siluminu uzyskaną w odlewach ciśnieniowych z dodatkiem wolframu w ilości 0,1-0,5% mas. przedstawiono na rysunku 41.



**Rys. 41.** Mikrostruktura odlewu ciśnieniowego wykonanego z badanego siluminu z dodatkiem 0,4% wag. wolframu:  $\text{Al}_{15}(\text{Fe,Mn,W})_3\text{Si}_2$ ,  $\alpha(\text{Al})$ , eutektyka [193]

Zestawienie podstawowych właściwości mechanicznych odlewanych pod ciśnieniem siluminu wyjściowego oraz siluminów z dodatkiem 0,1–0,5% wag. W przedstawiono tabeli 18.

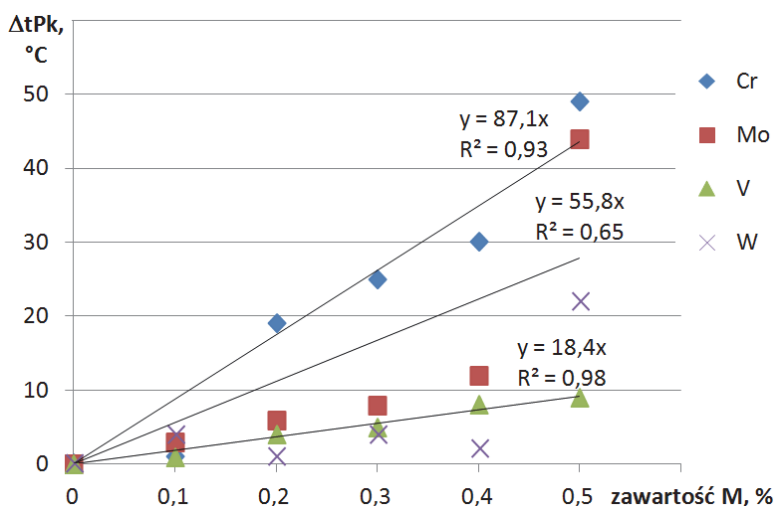
**Tabela 18.** Właściwości mechaniczne siluminu EN AC-46000 bez i z dodatkiem W wraz z odchyleniem standardowym  $\sigma$  [193]

Zawartość W, % wag.	Właściwości mechaniczne							
	$R_m$ , MPa	$\sigma_{R_m}$ , MPa	$R_{p0,2}$ , MPa	$\sigma_{R_{p0,2}}$ , MPa	A, %	$\sigma_A$ , %	HB	$\sigma_{HB}$
0,0	185	9,7	90	7,4	2,4	0,33	118	1,5
0,1	170	13,7	103	4,0	1,8	0,33	119	1,0
0,2	179	12,4	96	3,9	2,2	0,15	114	0,5
0,3	222	13,2	113	6,7	3,2	0,62	122	3,0
0,4	209	16,7	102	2,1	3,2	0,72	122	0,5
0,5	191	6,8	99	5,3	2,6	0,34	117	2,0

Silumin wyjściowy charakteryzuje się wytrzymałością na rozciąganie  $R_m = 185$  MPa, umowną granicą plastyczności  $R_{p0,2} = 90$  MPa, wydłużeniem względnym  $A = 2,4\%$  oraz twardością 118 HB. Wprowadzenie dodatku wolframu do badanego siluminu może podwyższyć wszystkie te właściwości. Największy wzrost  $R_m = 222$  MPa i  $R_{p0,2} = 113$  MPa uzyskano po wprowadzeniu do siluminu 0,3% W. Jest to wzrost odpowiednio o 20 i 26% w stosunku do siluminu wyjściowego. Największe wartości  $A = 3,2\%$  oraz 122 HB uzyskano dla zawartości wolframu 0,3 i 0,4%; co w ujęciu względnym daje wzrost wydłużenia  $A$  o 33% oraz twardości HB o 3,4% w stosunku do siluminu wyjściowego.

Z danych przedstawionych w podrozdziałach 8.2.1-8.2.4 wynika, że stosowanie dodatku Cr, Mo i W w badanym zakresie skutkuje pojawieniem się na krzywych ATD efektu cieplnego ( $PkA'$  lub  $PkA'A''$ ) spowodowanego pierwotną

krystalizacją faz międzymetalicznych, zawierających te dodatki. Wystąpienie na krzywych efektu  $PkA'$  lub  $PkA'A''$  jest spowodowane pojawieniem się w mikrostrukturze siluminu odlewanego do formy skorupowej wydzieleni faz o morfologii zbliżonej do dendrytycznej. Zastosowanie dodatku wanadu nie wywołało tego typu zmian krzywych ATD oraz mikrostruktury siluminu. Każdorazowo badane dodatki wysokotopliwe wpływały na zmianę temperatury charakterystycznych punktów krzywych ATD. Najbardziej usystematyzowane zmiany uzyskano dla początku krystalizacji stopu, czyli punktu Pk. Na rysunku 42 przedstawiono wpływ zawartości dodatków wysokotopliwych na wielkość przyrostu temperatury początku krystalizacji  $\Delta tP_k$  siluminu.



**Rys. 42.** Wpływ zawartości dodatków wysokotopliwych na wielkość przyrostu temperatury początku krystalizacji  $\Delta tP_k$  siluminu: M – Cr, Mo, V lub W

Z przedstawionych danych wynika, że temperaturę likwidus w największym stopniu podwyższa chrom. Jest to spowodowane głównie pierwotną krystalizacją faz międzymetalicznych przy stosunkowo niskiej zawartości tego pierwiastka w siluminie, wynoszącej 0,2% wag. Zastosowanie dodatku molibdenu i wanadu skutkuje mniejszym średnim liniowym przyrostem temperatury Pk siluminu. W przypadku dodatku molibdenu widoczny jest duży przyrost temperatury  $\Delta tP_k = 44^{\circ}\text{C}$  uzyskany po wprowadzeniu go w ilości 0,5% wag., co zostało spowodowane pierwotną krystalizacją faz międzymetalicznych. Analogiczny efekt gwałtownego wzrostu temperatury początku krystalizacji Pk wywołany pojawieniem się pierwotnych faz międzymetalicznych uzyskano po wprowadzeniu 0,5% wag. wolframu. Ponieważ pierwotne fazy międzymetaliczne nie pojawiły się w mikrostrukturze siluminu z dodatkiem wanadu, uzyskany przyrost temperatury był w tym przypadku najmniejszy.

Maksymalną wartość  $\Delta t_{Pk} = 9^{\circ}\text{C}$  uzyskano dla siluminu zawierającego 0,5% wag. V. Znamiennym jest też fakt, że w przypadku każdego analizowanego dodatku wysokotopliwego uzyskiwano podwyższenie temperatury Pk również wtedy, gdy pierwotne fazy międzymetaliczne nie występowały. Świadczy to o przyjmowaniu dodatków wysokotopliwych przez dendryty roztworu stałego  $\alpha(\text{Al})$ . Przedstawione dane świadczą o największym wpływie dodatku chromu na tworzenie się pierwotnych faz międzymetalicznych.

W przypadku odlewów wykonywanych pod ciśnieniem, niezależnie od rodzaju stosowanego dodatku wysokotopliwego, uzyskano w mikrostrukturze siluminów pierwotne fazy międzymetaliczne. Ich pojawienie się miało miejsce od zawartości 0,2% wag. W lub 0,3% wag. Cr, Mo i V. Dla tych zawartości dodatków wysokotopliwych wydzielania faz pierwotnych charakteryzowały się stosunkowo niewielkimi rozmiarami oraz zwartą morfologią. Dla większych analizowanych zawartości dodatków wysokotopliwych wydzielania tych faz uległy zwiększeniu oraz zmieniała się ich morfologia na zbliżoną do ścianowej.

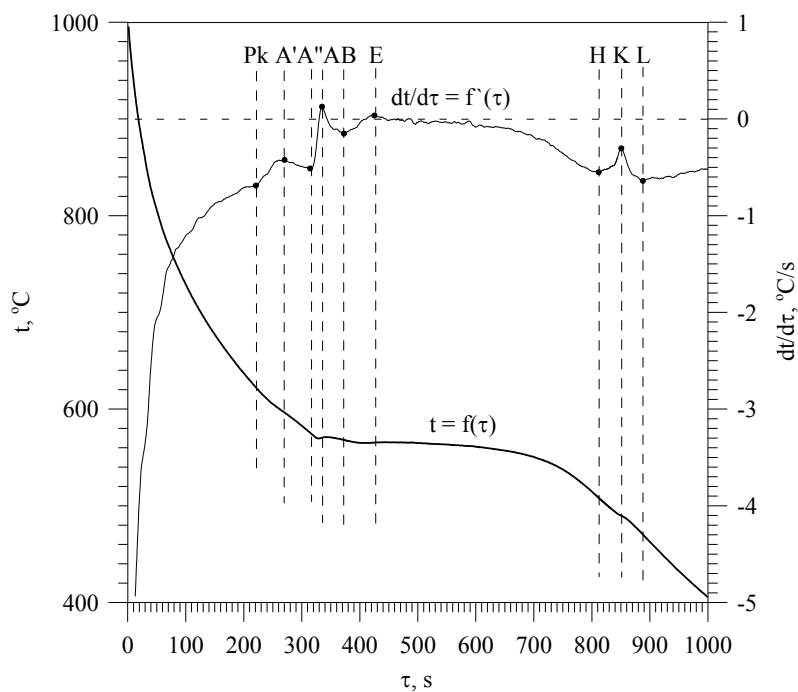
Wykazano również, że analizowane dodatki wysokotopliwe mają istotny wpływ na podstawowe właściwości mechaniczne siluminu. Na ogół przy stosunkowo niskiej zawartości dodatków wysokotopliwych uzyskiwano podwyższenie wartości  $R_m$ ,  $R_{p0,2}$ , A i HB, a po przekroczeniu pewnej krytycznej wartości wtórne ich obniżenie.

### 5.2.5. Wpływ wspólnie wprowadzanych dodatków wysokotopliwych

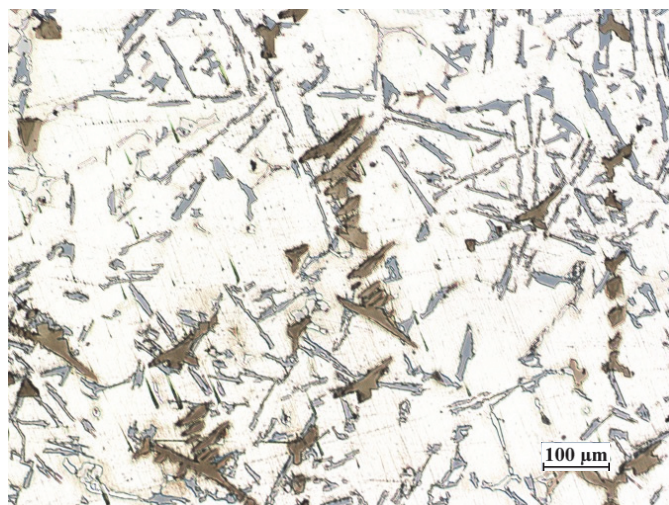
Jednoczesne wprowadzanie do siluminu dodatków wysokotopliwych w różnych kombinacjach powoduje analogicznie, jak przy pojedynczym ich stosowaniu, różne warianty przebiegu krzywych ATD. Dla poszczególnych kombinacji dodatków wysokotopliwych, wprowadzanych w badanym zakresie zawartości, różnice te sprowadzają się do występowania bądź nie występowania efektu cieplnego  $PkA'A''$  lub  $PkA'$ , wywołanego pierwotną krystalizacją faz międzymetalicznych. Na rysunku 43 (a, b) przedstawiono krzywe ATD siluminu zawierającego po około 0,2% wag. Cr i Mo oraz jego mikrostrukturę.

Widoczny na krzywych efekt  $PkA'A''$  posiada wyraźne ekstremum lokalne w punkcie  $A'$  i występuje przed efektem cieplnym  $A''AB$  wywołanym krystalizacją dendrytów fazy  $\alpha(\text{Al})$ . W mikrostrukturze siluminu wyraźnie widoczne są wydzielania faz międzymetalicznych o morfologii zbliżonej do dendrytu, których krystalizacja spowodowała powstanie efektu  $PkA'A''$ . Na rysunku 44 (a, b) przedstawiono krzywe ATD oraz mikrostrukturę siluminu zawierającego po około 0,1% wag. Cr i V.

a)

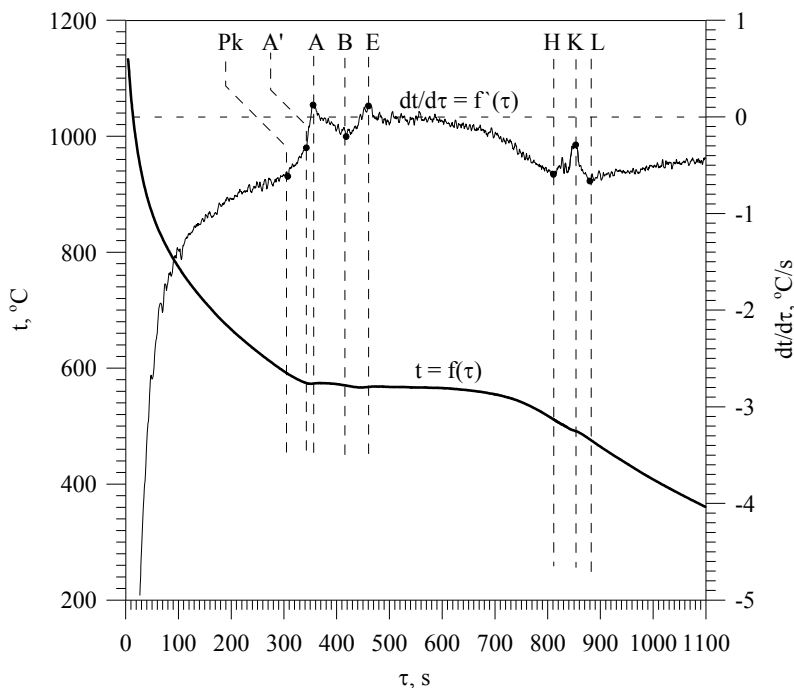


b)

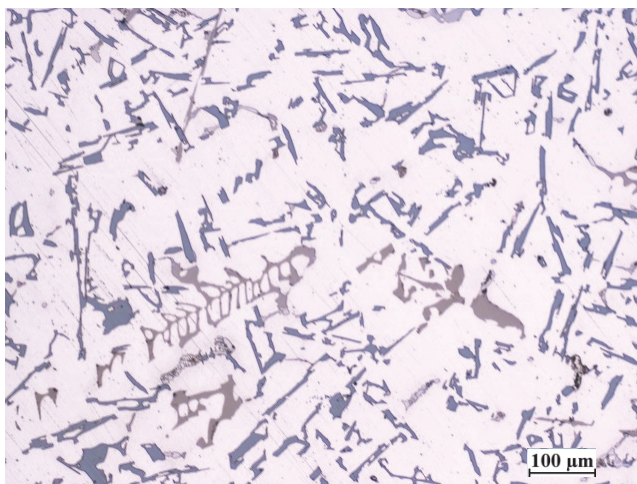


**Rys. 43.** Krzywe ATD siluminu z dodatkiem po około 0,2% wag. Cr i Mo (a) oraz jego mikrostruktura (b)

a)



b)

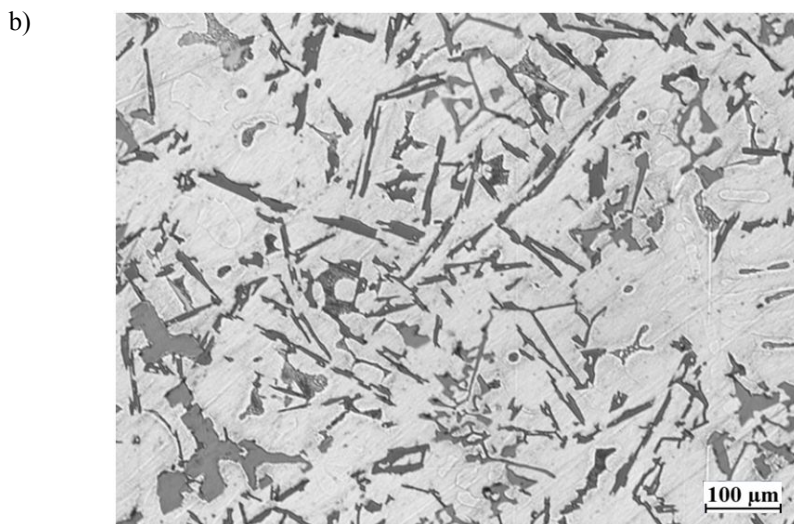
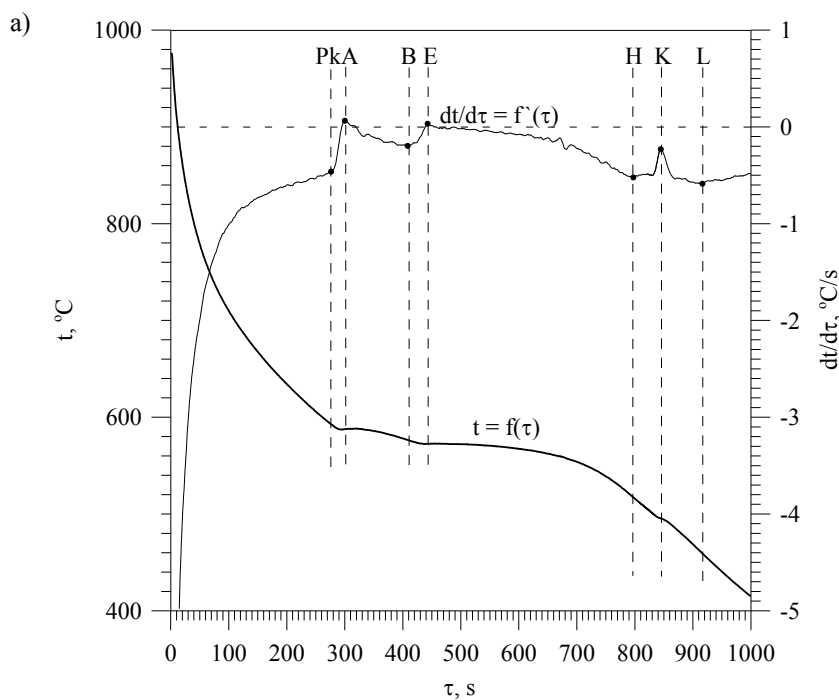


**Rys. 44.** Krzywe ATD siluminu z dodatkiem po około 0,1% wag. Cr i V oraz jego mikrostruktura (b)

Efekt PkA' również występuje przed efektem wywołanym krystalizacją fazy  $\alpha(\text{Al})$ , który oznaczono jako A'AB. W mikrostrukturze siluminu (rys. 44b), spośród faz zawierających pierwiastki o wysokiej temperaturze topnienia, widoczna jest głównie faza  $\text{Al}_{15}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{M})_3\text{Si}_2$  o morfologii szkieletowej. W oznaczeniu fazy symbol M oznacza wprowadzone do siluminu dodatki wysokotopliwe. Zwiększenie dodatku chromu i wanadu do 0,2% wag. powoduje



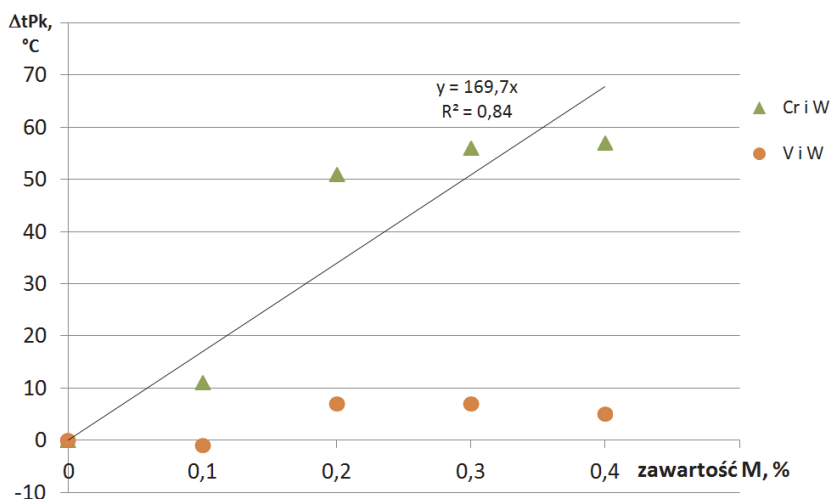
już wystąpienie tej fazy w postaci zbliżonej do dendrytycznej. Rysunek 45 (a, b) przedstawia krzywe ATD oraz mikrostrukturę siluminu zawierającego po 0,4% wag. Mo i V.



**Rys. 45.** Krzywe ATD siluminu z dodatkiem około po około 0,4% Mo i V (a) oraz jego mikrostruktura (b)

Pomimo stosunkowo wysokiej sumarycznej zawartości Mo i V w siluminie na krzywych nie wystąpił efekt wywołany pierwotną krystalizacją faz międzymetalicznych. Jednak analiza mikrostruktury siluminu (rys. 45 b) wykazuje występowanie w niej wydzieleni fazy  $Al_{15}(Fe,Mn,M)_3Si_2$  zarówno o morfologii szkieletowej, jak i zbliżonej do dendrytycznej. Stosunkowo niewielka ilość fazy o morfologii zbliżonej do dendrytycznej nie spowodowała powstania na krzywych efektu cieplnego  $PkA'A''$  lub  $PkA'$ . Można więc wnioskować, że nie występowanie na krzywych ATD siluminu efektu cieplnego od krystalizacji pierwotnych faz międzymetalicznych jest wynikiem przyjętego do analizy metodycznego ograniczenia zakresu zawartości dodatków wysokotopliwych.

Analiza temperatury w punktach charakterystycznych krzywych ATD wykazała przede wszystkim wpływ ilości wprowadzanych dodatków na temperaturę początku krystalizacji stopu  $t_{Pk}$ . Dodatki wysokotopliwe we wszystkich stosowanych kombinacjach powodowały podwyższenie temperatury  $t_{Pk}$  stopu. Spośród kombinacji podwójnych największy przyrost temperatury  $\Delta t_{Pk}$  spowodowały jednocześnie wprowadzane do siluminu chrom i wolfram. Jednocześnie wprowadzony dodatek wanadu i wolframu spowodował najmniejsze wartości przyrostu  $\Delta t_{Pk}$ . Wpływ ilości tych dodatków w siluminie na wartości przyrostu temperatury  $\Delta t_{Pk}$  przedstawiono na rysunku 46.

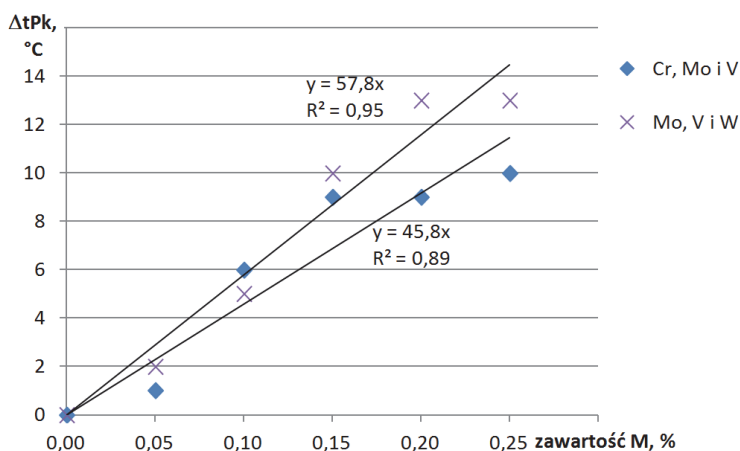


**Rys. 46.** Wpływ zawartości dodatków wysokotopliwych na wielkość  $\Delta t_{Pk}$  siluminu:  
M – dodatek jednocześnie wprowadzonych do siluminu Cr i W lub V i W

Jednoczesne stosowanie dodatku Cr i W w ilości po około 0,5-0,5% wag. powoduje krystalizację pierwotnych faz międzymetalicznych w siluminie. Efektem krystalizacji tych faz jest znaczący przyrost temperatury początku krystalizacji siluminu  $\Delta t_{Pk} = 51-57^{\circ}C$  w stosunku do siluminu wyjściowego. Dodatek Cr i W wprowadzony w ilości po 0,1% wag., pomimo nie wywołania pierwotnej krystalizacji faz międzymetalicznych, również spowodował podwyższenie wartości temperatury początku krystalizacji siluminu o wartość

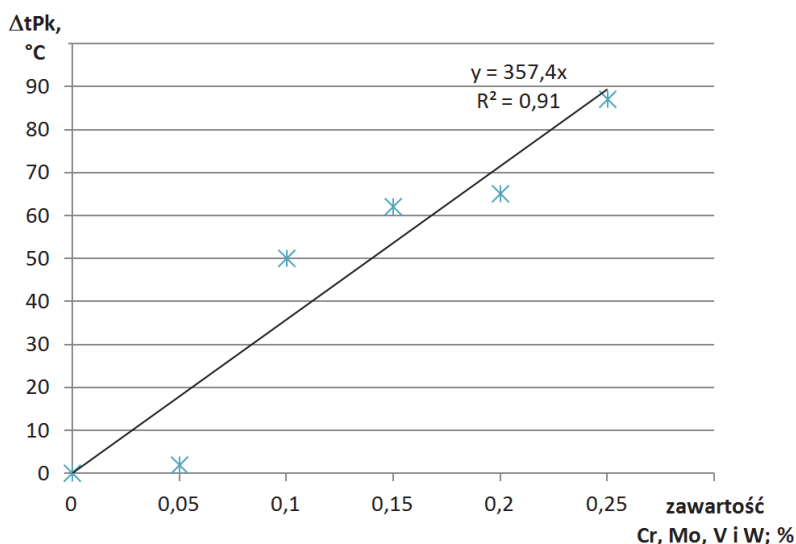


$\Delta t_{Pk} = 11^{\circ}\text{C}$ . W przypadku jednoczesnego stosowania dodatku V i W nie wystąpiła pierwotna krystalizacja faz międzymetalicznych. Dodatek V i W w ilości od 0,2 do 0,4% wag. wywołał jednak przyrost  $\Delta t_{Pk} = 5\text{--}7^{\circ}\text{C}$ . Zastosowane w badanym zakresie potrójne kombinacje dodatków wysokotopliwych w bardzo niewielkim stopniu wpłynęły na tworzenie się pierwotnych faz międzymetalicznych w siluminie. Tylko jednoczesne wprowadzenie do stopu po 0,20-0,25% wag. Cr, Mo i W wywołało krystalizację stosunkowo niewielkiej ilości tego typu faz. Mimo niewielkiego wpływu potrójnych kombinacji dodatków wysokotopliwych na wywołanie pierwotnej krystalizacji faz międzymetalicznych wszystkie kombinacje spowodowały podwyższenie temperatury początku krystalizacji siluminu. Największy wzrost  $\Delta t_{Pk}$  wywołał dodatek jednocześnie wprowadzonych do siluminu Mo, V i W, a najmniejszy Cr, Mo i V. Wpływ ilości tych dodatków w siluminie na wartości przyrostu temperatury  $\Delta t_{Pk}$  przedstawiono na rysunku 47.



**Rys. 47.** Wpływ zawartości dodatków wysokotopliwych na wielkość  $\Delta t_{Pk}$  siluminu:  
M – dodatek jednocześnie wprowadzonych do siluminu Mo, V i W lub Cr, Mo i V

W największym stopniu pierwotną krystalizację faz międzymetalicznych wywołuje jednoczesne wprowadzenie do siluminu wszystkich badanych dodatków wysokotopliwych. W efekcie uzyskuje się również największe wartości przyrostu temperatury początku krystalizacji siluminu  $\Delta t_{Pk}$ . Przy zawartości Cr, Mo, V i W po około 0,25% wag. uzyskano wartość  $\Delta t_{Pk} = 87^{\circ}\text{C}$ . Przebieg zmian wartości  $\Delta t_{Pk}$  zachodzących wraz ze zwiększeniem zawartości jednocześnie wprowadzanych do siluminu Cr, Mo, V i W przedstawiono na rysunku 48.

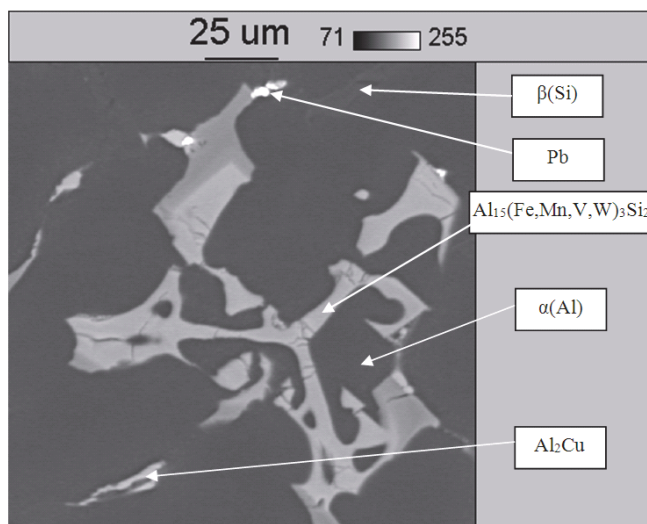


**Rys. 48.** Przebieg zmian wartości  $\Delta t_{Pk}$  siluminu wywołany zmienną zawartością Cr, Mo, V i W

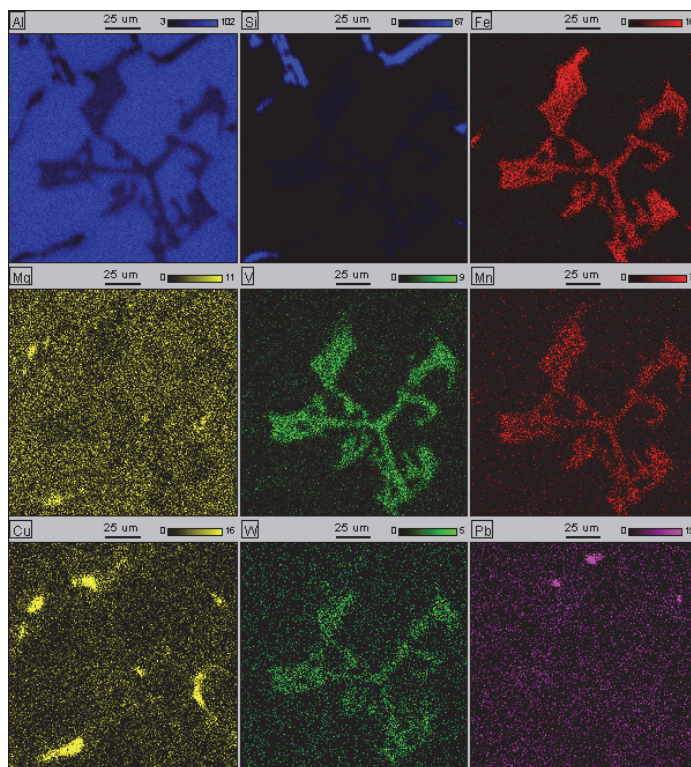
Przedstawione dane dotyczące wpływu dodatków wysokotopliwych na podwyższenie temperatury siluminu  $\Delta t_{Pk}$  wskazują, że wszystkie badane dodatki wprowadzane do siluminu osobno lub jednocześnie w dowolnej kombinacji podwyższają temperaturę początku krystalizacji stopu  $t_{Pk}$ . Podwyższenie temperatury  $t_{Pk}$  stopu może być spowodowane pierwotną krystalizacją faz międzymetalicznych w siluminie, zachodzi jednak również gdy fazy tego typu nie występują w stopie. Podwyższenie temperatury  $\Delta t_{Pk}$  siluminu nie związane z pierwotną krystalizacją faz międzymetalicznych może być spowodowane przyjmowaniem dodatków wysokotopliwych przez pierwotnie krystalizujące dendryty roztworu stałego  $\alpha(Al)$ . Należy zauważyć, że w przypadku odlewania do formy skorupowej pochłanianie atomów pierwiastków wysokotopliwych przez front krystalizacji dendrytów fazy  $\alpha(Al)$  zachodzi przy stosunkowo małej szybkości chłodzenia. Zbadana, na podstawie przeprowadzonych 84 prób ATD, średnia szybkość odprowadzania ciepła podczas krystalizacji dendrytów fazy  $\alpha(Al)$  wynosiła 0,13 °C/s.

Oznaczone na krzywych ATD (rys. 43-45) efekty cieplne BEH i HKL odpowiadają krystalizacji odpowiednio eutektyki potrójnej i poczwórnej. Na rysunku 49 (a, b) przedstawiono przykładowy obszar eutektyki potrójnej siluminu z dodatkiem po około 0,2% wag. V i W odlewanego do formy skorupowej wraz z mapą względnego stężenia w nim pierwiastków.

a)



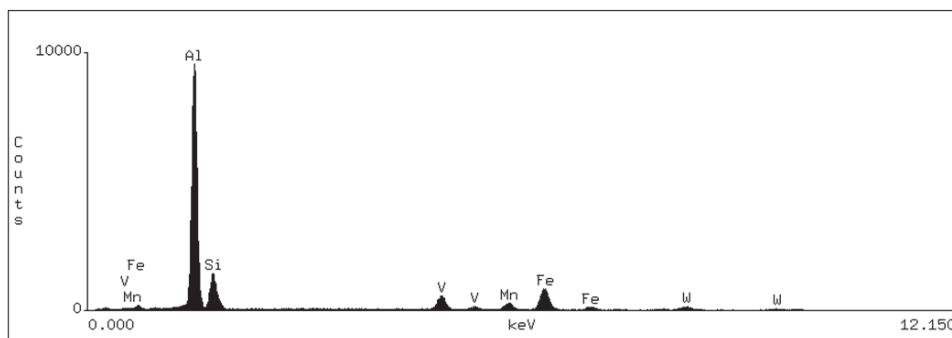
b)



**Rys. 49.** Przykładowy obszar eutektyki potrójnej siluminu z dodatkiem po około 0,2% wag. V i W odlewanego do formy skorupowej (a) oraz mapa względnego stężenia w nim pierwiastków (b)

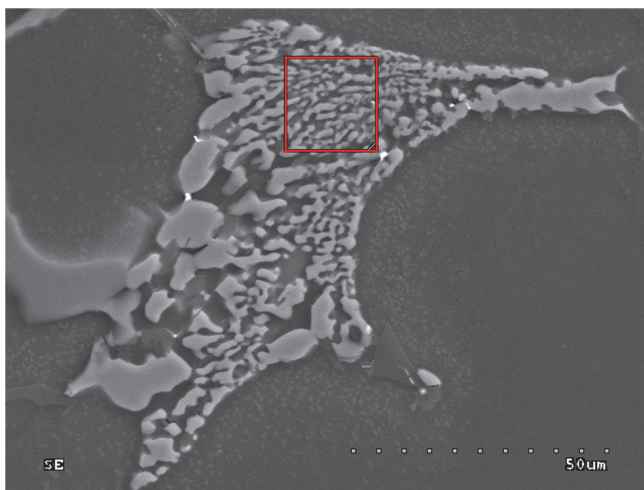
Z przedstawionych badań wynika występowanie w badanym obszarze faz składowych eutektyki potrójnej roztworu stałego  $\alpha(\text{Al})$ , płytek krzemu oraz fazy międzymetalicznej o podwyższonej zawartości Al, Fe, V, Mn i W. Wykonano

również punktową analizę składu chemicznego w obrębie tej fazy międzymetalicznej, której wyniki przedstawiono na rysunku 50.

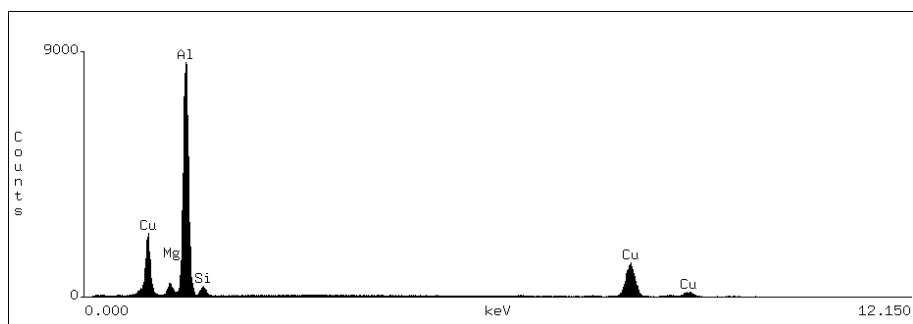


**Rys. 50.** Widmo EDS punktowego pomiaru stężenia pierwiastków przeprowadzonego w obrębie fazy przedstawionej na rys. 48

Z rys. 50 wynika również podwyższone stężenie Si w tej fazie. Badania dyfrakcyjne nie pozwoliły jednak na jednoznaczne zidentyfikowanie tej fazy. Jednak ze względu na zawarte w niej pierwiastki oraz charakterystyczną morfologię typu „chińskiego pisma” można przypuszczać, że jest to faza  $\text{Al}_{15}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{V}, \text{W})_3\text{Si}_2$ . Do fazy tej przylegają niewielkie wydzielenia czystego ołowiu. W analizowanym obszarze widoczne są również miejsca o podwyższonym stężeniu miedzi, magnezu i aluminium. Sugeruje to przyleganie do analizowanego ziarna eutektyki potrójnej obszaru eutektyki poczwórnej. Przykładowy obszar krystalizującej z resztek cieczy w przestrzeniach między-dendrytycznych eutektyki poczwórnej przedstawiono na rysunku 51. W wyznaczonym na rysunku obszarze przeprowadzono powierzchniową analizę składu chemicznego, której wyniki zamieszczono na rysunku 52.



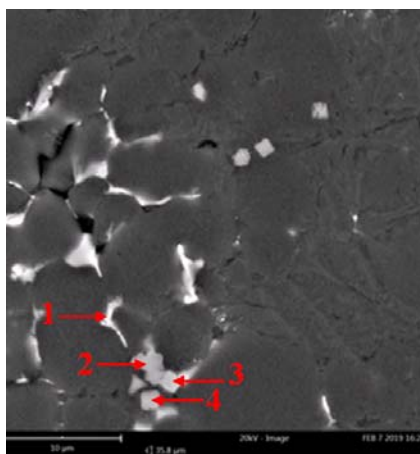
**Rys. 51.** Przykładowy obszar eutektyki poczwórnej siluminu z dodatkiem po około 0,2% wag. V i W odlewane do próbnika ATD



**Rys. 52.** Widmo EDS w obszarze zaznaczonym na rys. 51

Podwyższona zawartość Al, Si, Cu i Mg w badanym obszarze świadczy o możliwości występowania w nim fazy  $\alpha(\text{Al})$ , kryształów Si, faz międzymetalicznych  $\text{Al}_2\text{Cu}$  i  $\text{Mg}_2\text{Si}$  lub też bardziej złożonych faz zawierających te pierwiastki. W eutektyce poczwórnej mogą występować również niewielkie wydzielenia faz międzymetalicznych zawierających dodatki wysokotopliwe. Na rysunku 53 przedstawiono obszar eutektyki poczwórnej siluminu zawierającego po około 0,2% wag. Cr i V odlanego do próbnika ATD wraz z wynikami punkowego pomiaru składu chemicznego wybranych faz składowych eutektyki.

a)



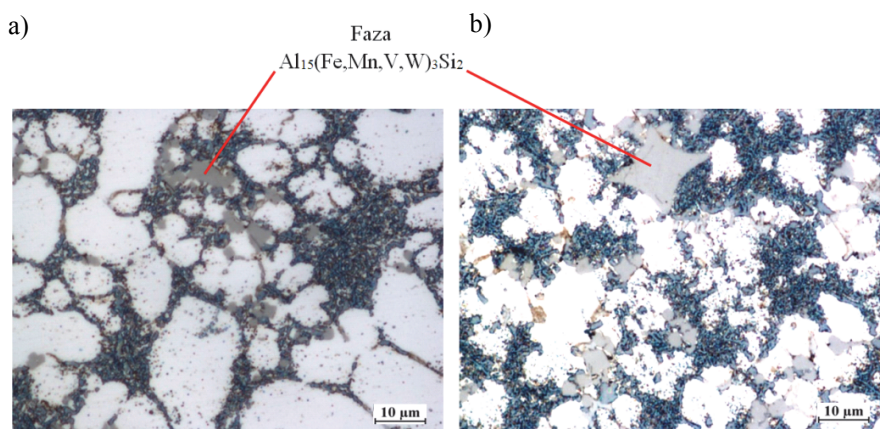
b)

Pierwiastek	Faza 1		Faza 2		Faza 3		Faza 4	
	Stężenie pierwiastków							
	% at.	% wag.	% at.	% wag.	% at.	% wag.	% at.	% wag.
Al	91,08	81,26	78,32	71,67	76,54	68,15	77,55	73,58
Cu	8,92	18,74	-	-	0,78	1,63	-	-
Si	-	-	13,18	12,56	12,29	11,39	17,97	17,74
Fe	-	-	5,10	9,65	6,76	12,46	2,91	5,72
Mn	-	-	1,43	2,66	1,71	3,10	0,78	1,52
Cr	-	-	1,33	2,34	1,32	2,26	0,79	1,45
V	-	-	0,65	1,12	0,60	1,01	-	-

**Rys. 53.** Przykładowy obszar eutektyki poczwórnej siluminu z dodatkiem po około 0,2% wag. Cr i V odlanego do formy skorupowej (a) oraz wyniki punkowego pomiaru składu chemicznego wybranych faz składowych eutektyki

Przedstawione dane wskazują na występowanie w analizowanym obszarze fazy  $\text{Al}_2\text{Cu}$  oraz drobnych zwartych wydzieli fazy bogatych w żelazo, których skład odpowiada w przybliżeniu fazie  $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$  zawierającej dodatkowo, w różnych kombinacjach i stężeniu, Cr, V i Cu.

Krystalizacja odlewanych pod ciśnieniem siluminów, zawierających jednocześnie wprowadzane dodatki wysokotopliwe, przebiega analogicznie do siluminów z pojedynczo wprowadzanymi Cr, Mo, V i W. Wprowadzenie stosunkowo niewielkich ilości dodatków wysokotopliwych w dowolnej kombinacji powoduje lokowanie się tych dodatków w fazach występujących w siluminie wyjściowym. Zwiększenie zawartości dodatków wysokotopliwych do pewnej krytycznej wartości powoduje wystąpienie w mikrostrukturze siluminu pierwotnie krystalizujących faz międzymetalicznych, których ewolucja morfologiczna wywołana wzrostem zawartości dodatków wysokotopliwych jest analogiczna niezależnie od zastosowanej kombinacji tych dodatków. Początkowo, przy stosunkowo niedużej zawartości dodatków wysokotopliwych pierwotne fazy międzymetaliczne charakteryzują się zwartą morfologią, zaś określone zwiększenie zawartości tych dodatków powoduje krystalizację pierwotnych faz międzymetalicznych o morfologii zbliżonej do ścianowej. Przykładowo na rysunku 54 (a i b) przedstawiono mikrostrukturę siluminu zawierającego odpowiednio po 0,2 i 0,3% wag. V i W.



**Rys. 54.** Mikrostruktura odlewu ciśnieniowego wykonanego z badanego siluminu z dodatkiem V i W w ilości po około: a) 0,2% wag. i b) 0,3% wag. Mikrostruktura: faza międzymetaliczna  $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{V},\text{W})_3\text{Si}_2$ ,  $\alpha(\text{Al})$ , eutektyka [194]

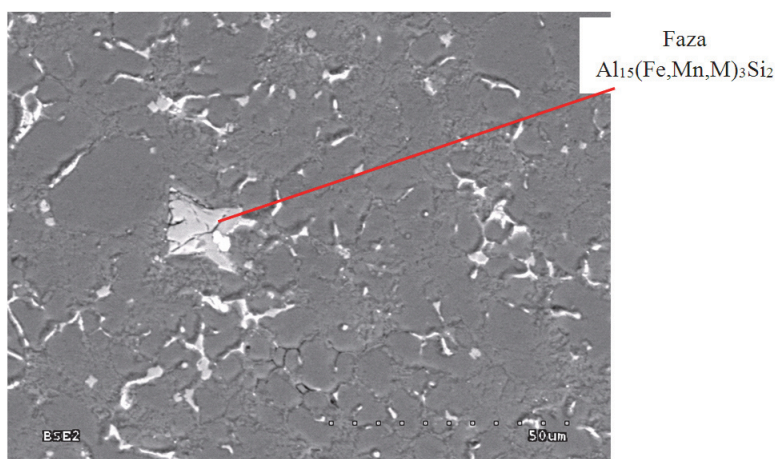
Wprowadzenie do siluminu wanadu i wolframu w ilości po około 0,2% wag. (rys. 54 a) spowodowało wystąpienie w jego mikrostrukturze wydzieli pierwotnie krystalizującej fazy międzymetalicznej  $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{V},\text{W})_3\text{Si}_2$  o zwartej nieścianowej morfologii. Zwiększenie zawartości wanadu i wolframu do 0,3% mas. (rys. 54 b) spowodowało krystalizację tej fazy o morfologii zbliżonej do ścianowej. Sumaryczne zawartości dodatków wysokotopliwych dla poszczególnych ich kombinacji, przy których zaobserwowano występowanie w siluminie pierwotnych faz międzymetalicznych oraz ścianowej ich postaci przedstawiono w tabeli 19.



**Tabela 19.** Sumaryczna zawartość dodatków wysokotopliwych w poszczególnych ich kombinacjach, przy której zaobserwowano występowanie w siluminie pierwotnych faz międzymetalicznych oraz ścianowej ich postaci

Badane kombinacje dodatków wysokotopliwych	Sumaryczna zawartość dodatków wysokotopliwych $\Sigma(\text{Cr,Mo,V,W})$ [% wag.] powodująca wystąpienie w mikrostrukturze siluminu:	
	pierwotnej fazy międzymetalicznej	pierwotnej fazy międzymetalicznej o morfologii zbliżonej do ścianowej
Cr	0,2	0,40
Mo	0,2	0,40
V	0,2	0,40
W	0,2	0,30
CrMo	0,4	0,60
CrV	0,4	0,80
CrW	0,2	0,40
MoV	0,2	0,40
MoW	0,4	0,60
VW	0,2	0,60
CrMoV	0,3	0,45
CrMoW	0,3	0,45
CrVW	0,3	0,45
MoVW	0,3	0,45
CrMoVW	0,2	0,40

Z przedstawionych w tab. 19 danych wynika, że dla różnych kombinacji dodatków wysokotopliwych różna ich zawartość w siluminie wywołuje pierwotną krystalizację faz międzymetalicznych oraz zbliżoną do ścianowej morfologię tych faz. Skład chemiczny pierwotnych faz międzymetalicznych zbadano na przykładzie siluminu zawierającego po około 0,25% wag. wszystkich jednocześnie do niego wprowadzonych dodatków wysokotopliwych. Badania składu dokonano na dziesięciu losowo wybranych ścianowych wydzieleniach pierwotnych faz międzymetalicznych. Przykładowe wydzielenie badanej fazy międzymetalicznej widoczne w mikrostrukturze siluminu przedstawiono na rysunku 55, a zestawienie wyników badania składu chemicznego wybranych faz w tabeli 20.



**Rys. 55.** Silumin zawierający po 0,25% wag. Cr, Mo, V i W odlewany pod ciśnieniem

**Tabela 20.** Skład chemiczny pierwotnych faz międzymetalicznych w siluminie zawierającym po 0,25% wag. Cr, Mo, V i W

Nr wydzielenia	Stężenie, % wag.							
	Al	Si	Fe	Mn	Cr	Mo	V	W
1	56,04	9,50	15,56	4,25	6,40	5,10	2,64	0,52
2	56,28	9,28	19,73	4,82	6,56	3,30	2,74	0,29
3	56,47	8,86	16,27	5,38	5,29	3,80	3,08	0,86
4	58,81	12,33	15,03	4,69	4,20	2,57	2,12	0,25
5	56,86	9,10	15,78	4,17	6,44	3,72	2,96	0,99
6	56,78	9,05	15,59	4,15	6,03	4,17	2,30	1,93
7	69,73	6,40	9,57	3,33	3,41	2,58	1,27	3,71
8	57,00	8,91	16,31	5,66	5,23	3,76	2,83	0,40
9	59,75	9,10	15,62	4,91	5,31	2,78	2,12	0,40
10	56,46	9,00	17,12	4,08	6,10	3,70	2,55	0,99
Średnia	58,42	9,15	15,66	4,54	5,50	3,55	2,46	1,03

W składzie każdego ze zbadanych wydzieleni fazy występują te same pierwiastki, którymi są Al, Si, Fe, Mn a także badane dodatki wysokotopliwe Cr, Mo, V i W. Średnie stężenie pierwiastków w badanej fazie wskazuje, że jest to faza  $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$ , w której w miejsce atomów Fe i Mn podstawili się atomy Cr, Mo, V i W. Do opisanie tej fazy użyto wcześniej wprowadzonego oznaczenia  $Al_{15}(Fe,Mn,M)_3Si_2$ . Średnie stężenie poszczególnych dodatków wysokotopliwych w fazie  $Al_{15}(Fe,Mn,M)_3Si_2$  wskazuje, że faza ta w największym stopniu przyjmuje atomy chromu, w mniejszym molibdenu i wanadu, a w najmniejszym wolframu.

Badania mikrostruktury siluminów z dodatkami wysokotopliwymi wykazały, że wielkość i ilość wydzieleni fazy  $Al_{15}(Fe,Mn,M)_3Si_2$  zwiększa się wraz ze wzrostem zawartości tych dodatków w siluminie. W siluminach o zawartości dodatków wysokotopliwych, powodującej krystalizację pierwotnej fazy  $Al_{15}(Fe,Mn,M)_3Si_2$ , bezpośrednio po niej krystalizują dendryty roztworu stałego  $\alpha(Al)$ . W siluminach o mniejszej zawartości Cr, Mo, V i W, dendryty  $\alpha(Al)$  będą pierwszą fazą krystalizującą w stopie.

Niezależnie od zawartości dodatków wysokotopliwych, po dendrytach  $\alpha(Al)$  następuje krystalizacja eutektyki, w której oprócz roztworów stałych  $\alpha(Al)$  i  $\beta(Si)$  występują stosunkowo drobne wydzielienia faz międzymetalicznych złożonych głównie z atomów Al, Si, Cu i Mg. W siluminach zawierających dodatki wysokotopliwe jako składowe eutektyki mogą wystąpić również fazy bogate w żelazo i mangan, które mogą zawierać również Cr, Mo, V i W.

Z punktu widzenia oceny właściwości wytrzymałościowych siluminów odlewanych pod ciśnieniem, duże znaczenie może mieć powstawanie pierwotnej fazy międzymetalicznej  $Al_{15}(Fe,Mn,M)_3Si_2$ . Stosunkowo duże wydzielienia tej fazy mogą spowodować „usztynnienie” podstawowej mikrostruktury stopu złożonej z dendrytów  $\alpha(Al)$  oraz drobnoziarnistej eutektyki, prowadzące do zwiększenia twardości siluminu kosztem obniżenia plastyczności.



Kolejnym czynnikiem, wywierającym wpływ na właściwości mechaniczne siluminu, może być ilość pierwiastków wysokotopliwych, wprowadzonych w wyniku zastosowanych warunków procesu krystalizacji do roztworu  $\alpha(\text{Al})$ . Krystalizacja fazy  $\text{Al}_{15}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{M})_3\text{Si}_2$ , która w dużym stopniu przyjmuje atomy Cr, Mo, V i W, powoduje istotne zmiany stężenia tych pierwiastków przed frontem krystalizacji dendrytów fazy  $\alpha(\text{Al})$ . Wprowadzenie do siluminu dodatków wysokotopliwych w ilości nie wywołującej pierwotnej krystalizacji faz międzymetalicznych powoduje zwiększenie stężenia Cr, Mo, V i W przed frontem krystalizacji dendrytów  $\alpha(\text{Al})$ . Pomimo zwiększania zawartości dodatków wysokotopliwych w siluminie pierwotna krystalizacja faz międzymetalicznych o dużej zawartości Cr, Mo, V i W doprowadza do zmniejszenia ilości tych pierwiastków w cieczy, a w konsekwencji na froncie krystalizacji dendrytów  $\alpha(\text{Al})$ . Zwiększenie zawartości dodatków wysokotopliwych w zakresie krystalizacji fazy  $\text{Al}_{15}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{M})_3\text{Si}_2$ , prowadzące do zwiększenia ilości i wielkości jej wydzielen w siluminie, powinno skutkować dalszym obniżeniem stężenia Cr, Mo, V i W na froncie krystalizacji dendrytów  $\alpha(\text{Al})$ . Jak wykazuje zależność (7) wielkość stężenia substancji rozpuszczonej na końcówce krystalizującego dendrytu jest istotnym czynnikiem wpływającym na możliwość przesycenia dendrytów  $\alpha(\text{Al})$ .

Kolejnym czynnikiem, który może doprowadzić do przesycenia fazy  $\alpha(\text{Al})$  dodatkami wysokotopliwymi, jest szybkość odprowadzania ciepła z krystalizującego odlewu. Ogólnie wiadomym jest, że szybkość odprowadzania ciepła prowadzi do zwiększenia szybkości zarodkowania i wzrostu krystalizującej fazy. W pracach [195 i 196] podano ogólne zależności (16) i (17) wiążące odpowiednio szybkość zarodkowania oraz wzrostu kryształu z jego przesyceniem substancją występującą na froncie krystalizacji:

$$B = k_B \Omega^b \quad (16)$$

$$V = k_V \Omega^v \quad (17)$$

gdzie:

- B – szybkość zarodkowania,
- V – szybkość wzrostu kryształu,
- $\Omega$  – przesycenie,
- $k_b, k_v$  – pierwotna stała szybkość odpowiednio zarodkowania i wzrostu kryształu,
- b i v – wykładnik przesycenia odpowiednio przy zarodkowaniu i wzroście kryształu.

Przesyceniu dendrytów fazy  $\alpha(\text{Al})$  będzie więc sprzyjać stosunkowo wysoka prędkość odprowadzania ciepła podczas krystalizacji siluminu w warunkach odlewania pod ciśnieniem. Szybkość odprowadzania ciepła podczas krystalizacji

dendrytów (Al) w badanym siluminie określono w oparciu o uzyskaną odległość pomiędzy ramionami dendrytu drugiego rzędu SDAS (Secondary Dendrite Arm Spacing). Do obliczenia jej wartości skorzystano z przedstawionej w pracy [197] zależności (18):

$$SDAS = 39,4V^{-0,317} \quad (18)$$

gdzie:

SDAS – odległość pomiędzy ramionami drugiego rzędu dendrytu fazy  $\alpha(\text{Al})$ ,  $\mu\text{m}$ ,

V – szybkość odprowadzania ciepła podczas krystalizacji dendrytu  $\alpha(\text{Al})$ ,  $^{\circ}\text{C/s}$ .

Zmierzona średnia odległość SDAS w badanych siluminach odlewanych pod ciśnieniem wynosiła 10,65  $\mu\text{m}$ . Obliczona dla tej wartości SDAS z zależności (18) szybkość odprowadzania ciepła podczas krystalizacji dendrytu  $\alpha(\text{Al})$  wynosiła  $\sim 55^{\circ}\text{C/s}$ . Jest to prędkość ponad 400 krotnie większa od uzyskanej podczas krystalizacji w formie skorupowej. Tak wysoka prędkość odprowadzania ciepła podczas krystalizacji dendrytu  $\alpha(\text{Al})$  z dużym prawdopodobieństwem może doprowadzić do przesycenia fazy  $\alpha(\text{Al})$  dodatkami wysokotopliwymi wprowadzanymi do siluminu, co w konsekwencji może doprowadzić do umocnienia stopu. Jednak w przypadku stosowania stosunkowo dużej ilości dodatków wysokotopliwych powodujących krystalizację dużej ilości pierwotnej fazy międzymetalicznej, która oprócz atomów Cr, Mo, V i W zawiera także Fe i Mn, można doprowadzić do wysycenia atomów tych pierwiastków z cieczy. Krystalizujące wówczas dendryty fazy  $\alpha(\text{Al})$  nie są przesycane Fe, Mn, Cr, Mo, V i W lub przesycane w mniejszym stopniu, co z kolei wiąże się ze zwiększeniem plastyczności roztworu stałego  $\alpha(\text{Al})$ .

Przebieg zmian właściwości mechanicznych siluminów, wywołany zmienną zawartością jednocześnie wprowadzanych dodatków wysokotopliwych, przedstawiono w tabeli 21. Zmiany właściwości w obrębie poszczególnych kombinacji dodatków wysokotopliwych są analogiczne do siluminów z pojedynczo wprowadzanymi Cr, Mo, V i W. Wspólny ich dodatek na ogół powodował początkowo podwyższenie właściwości mechanicznych siluminu, a po osiągnięciu pewnej krytycznej wartości wtórne ich obniżenie. Dla analizowanych składów chemicznych siluminu wystąpiły odstępstwa od wyżej podanej zasady. Jednoznaczną analizę wpływu Cr, Mo, V i W na  $R_m$ ,  $R_{p0,2}$ , A i HB utrudnia również różny, jednak mieszczący się w granicach określonych w normie, skład chemiczny siluminu wyjściowego stosowanego w badaniu poszczególnych kombinacji dodatków wysokotopliwych. Dla jednoznacznej oceny wpływu Cr, Mo, V i W na badane właściwości mechaniczne siluminów odlewanych pod ciśnieniem, zastosowano analizę statystyczną, ujmującą jednocześnie wyniki uzyskane dla wszystkich przeprowadzonych wytopów.

**Tabela 21.** Przebieg zmian właściwości mechanicznych siluminów wywołany zmienną zawartością jednocześnie wprowadzanych dodatków wysokotopliwych:  $\sigma$  – odchylenie standardowe [162, 194, 198-201]

Rodzaj dodatku	Zawartość, % wag.	Właściwości wytrzymałościowe							
		R <sub>m</sub> , MPa	$\sigma$ R <sub>m</sub> , MPa	R <sub>p0,2</sub> , MPa	$\sigma$ R <sub>p0,2</sub> , MPa	A, %	$\sigma$ A, %	HB	$\sigma$ HB
CrMo	0,0	218	36,5	112	9,7	2,5	1,00	118	0,7
	0,1	271	17,2	112	9,7	4,8	0,76	119	1,5
	0,2	238	10,8	113	14,8	3,3	0,33	114	0,7
	0,3	225	3,3	121	3,0	2,9	0,09	122	2,1
	0,4	249	10,0	115	7,9	4,9	0,55	122	3,5
CrV	0,0	284	11,4	127	13,6	4,9	0,32	107	1,4
	0,1	293	5,5	139	7,0	4,4	0,23	111	0,0
	0,2	275	4,6	132	4,8	4,5	0,22	102	3,0
	0,3	250	16,8	137	5,6	3,4	0,58	109	1,4
	0,4	249	6,8	121	7,4	3,2	0,33	110	1,4
CrW	0,0	251	31,2	120	10,6	3,7	1,21	113	7,7
	0,1	279	37,1	145	4,9	3,9	1,55	113	4,2
	0,2	266	7,2	139	13,7	3,9	0,86	113	2,1
	0,3	264	20,3	126	2,9	3,6	0,47	108	0,7
	0,4	228	32,2	130	9,6	2,6	0,82	110	0,7
MoV	0,0	251	29,0	120	7,5	3,7	1,19	120	2,1
	0,1	295	10,7	118	25,0	4,2	0,74	120	0,7
	0,2	261	7,7	124	2,6	4,0	0,47	112	0,7
	0,3	223	35,7	126	1,1	2,9	1,42	107	1,4
	0,4	212	9,5	122	6,0	2,7	0,20	114	4,9
MoW	0,0	251	29,3	120	9,4	3,7	0,67	116	1,0
	0,1	257	24,6	127	7,1	3,5	0,85	112	0,5
	0,2	267	18,0	122	10,6	4,7	0,64	108	0,7
	0,3	217	8,3	112	3,1	3,0	0,43	112	0,7
	0,4	240	25,7	112	7,5	3,8	0,98	110	1,4
VW	0,0	197	20,7	122	9,3	1,8	0,43	112	1,4
	0,1	275	24,2	119	14,7	4,4	0,85	114	2,1
	0,2	299	3,6	119	3,5	6,3	0,57	114	2,6
	0,3	299	7,9	117	6,5	5,7	0,44	113	1,0
	0,4	245	31,5	132	7,8	3,4	1,27	111	2,0
CrMoV	0,00	261	16,1	151	4,7	3,0	0,68	112	1,4
	0,05	293	4,1	137	6,5	5,8	0,37	114	2,1
	0,10	285	13,5	140	1,7	5,2	0,87	114	2,6
	0,15	279	5,7	138	3,2	5,3	0,30	113	1,0
	0,20	270	16,1	136	7,6	4,8	0,87	111	2,0
	0,25	271	7,7	128	5,0	6,1	0,35	110	0,5
CrMoW	0,00	228	34,5	111	6,1	2,8	1,01	116	4,2
	0,05	245	19,2	122	6,0	3,7	0,85	109	1,0
	0,10	263	12,1	115	6,4	4,7	0,77	110	4,9
	0,15	265	13,0	110	2,3	5,9	1,34	106	1,4
	0,20	262	15,8	119	4,5	5,5	1,23	116	2,1
	0,25	222	11,3	98	6,0	3,2	0,60	110	2,0
CrVW	0,00	225	19,0	106	14,1	2,7	0,43	112	0,5
	0,05	265	17,9	112	4,6	4,1	0,81	114	0,7
	0,10	286	0,4	122	0,3	5,9	0,32	114	1,0

	0,15	244	15,4	109	5,4	4,5	0,97	108	0,7
	0,20	242	22,9	119	3,5	4,0	1,44	108	1,5
	0,25	240	14,5	116	3,6	4,7	0,79	109	2,8
MoVW	0,00	258	14,4	128	10,2	3,8	0,72	114	2,1
	0,05	256	14,5	116	6,1	4,8	0,89	110	0,7
	0,10	261	9,5	111	7,1	4,7	0,47	109	0,0
	0,15	263	24,8	121	1,2	4,9	1,58	110	2,1
	0,20	264	9,2	108	5,8	5,7	0,68	106	0,7
	0,25	243	29,0	112	20,1	4,1	1,42	110	0,7
CrMoV W	0,00	272	17,2	150	5,6	3,6	0,92	115	1,4
	0,05	294	11,0	142	3,1	6,0	0,93	118	2,1
	0,10	287	9,2	135	2,5	6,5	0,43	110	2,8
	0,15	263	12,7	131	4,5	5,1	0,87	110	3,5
	0,20	254	19,7	138	7,6	3,9	0,82	111	1,4
	0,25	236	7,9	141	1,4	3,0	0,44	99	1,1

## 6. Ocena statystyczna wpływu dodatków wysokotopliwych na podstawowe właściwości mechaniczne badanego siluminu

### 6.1. Utworzenie baz danych

Dane w utworzonej bazie podzielono na zmienne niezależne (cechy objaśniające) oraz zmienne zależne (cechy objaśniane). Za zmienne niezależne przyjęto:

- zawartości pierwiastków podstawowych, czyli pierwiastków ujętych w normie, określającej skład chemiczny wyjściowego siluminu EN AC-46000, czyli wyrażone w [%] zmienne (stężenie pierwiastków): Si, Fe, Cu, Mn, Mg, Ni, Zn i Ti. Dla wszystkich przeprowadzonych wytopów ich stężenie w siluminie (z założenia) powinno zmieniać się nieznacznie, w zakresie określonych w normie PN-EN 1706 przedziałów składu chemicznego badanego siluminu EN AC-46000.
- zawartości badanych dodatków wysokotopliwych wprowadzanych do siluminu wyjściowego, czyli wyrażone w [%] zmienne (stężenie pierwiastków): Cr, Mo, V i W.

Zmienne zależne stanowiły podstawowe własności mechaniczne badanych siluminów:  $R_m$  [MPa],  $R_{p0,2}$  [MPa],  $A$  [%] i HB. Do celów analizy statystycznej zmienne niezależne przekodowano na zmienne jakościowe (tzw. czynniki): Cr\_1, Mo\_1, V\_1 i W\_1; które miały dziewięć poziomów (od 1 do 9) zależnych od zawartości dodatków wysokotopliwych w siluminie: 0,00% = 1; 0,05% = 2; 0,10% = 3; 0,15% = 4; 0,20% = 5; 0,25% = 6; 0,30% = 7; 0,40% = 8; 0,50% = 9.

Bazę uzupełniono o wartości standaryzowane zmiennych zależnych, które można wykorzystać do optymalizacji wpływu zawartości pierwiastków w badanym siluminie na zmienne zależne  $R_m$ ,  $R_{p0,2}$ ,  $A$  i HB potraktowane osobno i łącznie, oznaczając je odpowiednio, jako  $S_{R_m}$ ,  $S_{R_{p0,2}}$ ,  $S_A$ ,  $S_{HB}$  oraz  $S_{Suma}$ . Zmienna standaryzowana charakteryzuje się tym, że jej wartość średnia jest równa zero, a odchylenie standardowe jest równe jeden.

Zabieg standaryzacji pozwala na transformację zmiennej mianowanej w zmienną niemianowaną. Dzięki temu średnie otrzymane z różnych źródeł (w różnych jednostkach) mogą być ze sobą porównywane. Wartość standaryzowaną można obliczyć według zależności (19):

$$\text{wartość standaryzowana} = \frac{(\text{wartość empiryczna} - \text{średnia})}{\text{odchylenie standardowe}} \quad (19)$$

We wszystkich analizach statystycznych przyjęto poziom istotności (błąd pierwszego rodzaju)  $p(\alpha) = 0,05$ . Należy zaznaczyć, że wszystkie przedstawione w pracy wyniki i wnioski odnoszą się jedynie do przebadanej zawartości badanych pierwiastków (zmiennych niezależnych). Fragment opracowanej bazy danych przedstawiono w tabeli 22.

**Tabela 22.** Fragment bazy danych

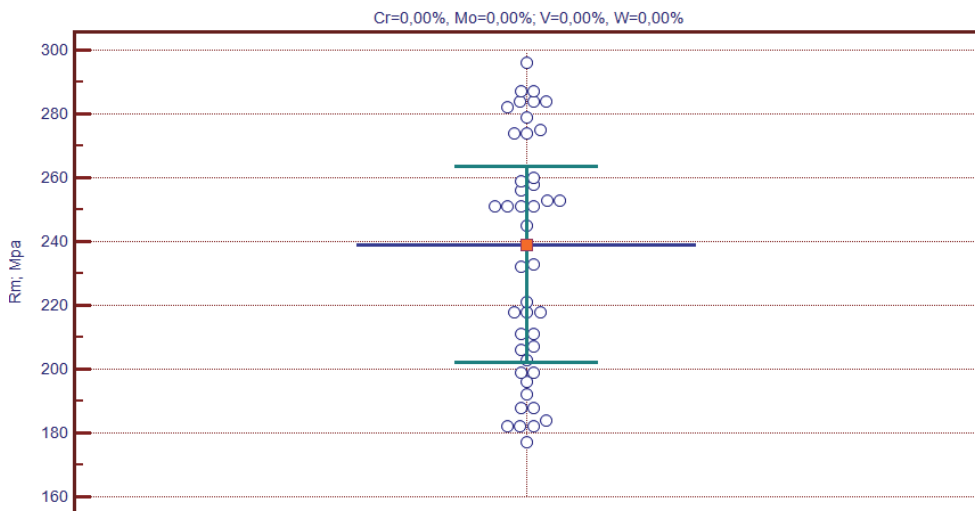
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q
1	LP	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ni	Zn	Ti	Cr	Mo	V	W	Cr_1	Mo_1	V_1	W_1
2	4	9,29	0,70	2,11	0,18	0,19	0,06	1,04	0,04	0,10	0,00	0,00	0,00	3	1	1	1
3	5	9,29	0,70	2,11	0,18	0,19	0,06	1,04	0,04	0,10	0,00	0,00	0,00	3	1	1	1
4	6	9,29	0,70	2,11	0,18	0,19	0,06	1,04	0,04	0,10	0,00	0,00	0,00	3	1	1	1
5	7	9,55	0,70	2,20	0,18	0,20	0,07	1,04	0,04	0,20	0,00	0,00	0,00	5	1	1	1
6	8	9,55	0,70	2,20	0,18	0,20	0,07	1,04	0,04	0,20	0,00	0,00	0,00	5	1	1	1
7	9	9,55	0,70	2,20	0,18	0,20	0,07	1,04	0,04	0,20	0,00	0,00	0,00	5	1	1	1
8	10	9,18	0,78	2,10	0,20	0,19	0,07	1,03	0,04	0,30	0,00	0,00	0,00	7	1	1	1
9	11	9,18	0,78	2,10	0,20	0,19	0,07	1,03	0,04	0,30	0,00	0,00	0,00	7	1	1	1
10	12	9,18	0,78	2,10	0,20	0,19	0,07	1,03	0,04	0,30	0,00	0,00	0,00	7	1	1	1
11	13	9,10	0,64	2,23	0,16	0,21	0,07	1,04	0,04	0,40	0,00	0,00	0,00	8	1	1	1
12	14	9,10	0,64	2,23	0,16	0,21	0,07	1,04	0,04	0,40	0,00	0,00	0,00	8	1	1	1
13	15	9,10	0,64	2,23	0,16	0,21	0,07	1,04	0,04	0,40	0,00	0,00	0,00	8	1	1	1
14	16	8,94	0,72	2,08	0,18	0,20	0,07	1,02	0,04	0,50	0,00	0,00	0,00	9	1	1	1
15	17	8,94	0,72	2,08	0,18	0,20	0,07	1,02	0,04	0,50	0,00	0,00	0,00	9	1	1	1
16	18	8,94	0,72	2,08	0,18	0,20	0,07	1,02	0,04	0,50	0,00	0,00	0,00	9	1	1	1
17	22	8,83	0,91	1,91	0,22	0,21	0,09	0,87	0,04	0,00	0,10	0,00	0,00	1	3	1	1
18	23	8,83	0,91	1,91	0,22	0,21	0,09	0,87	0,04	0,00	0,10	0,00	0,00	1	3	1	1
N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y	Z					
Cr_1	Mo_1	V_1	W_1	Rm; Mpa	Rp0,2; Mpa	A; %	HB	S_Rm	S_Rp0,2	S_A	S_HB	S_Suma					
3	1	1	1	226	95	4,0	107	-0,662	-1,589	-0,041	-0,968	-3,259					
3	1	1	1	194	98	3,0	109	-1,678	-1,348	-0,815	-0,557	-4,399					
3	1	1	1	216	99	3,5	108	-0,983	-1,282	-0,428	-0,762	-3,456					
5	1	1	1	251	108	4,9	116	0,084	-0,682	0,672	0,879	0,953					
5	1	1	1	262	106	5,0	116	0,423	-0,815	0,765	0,879	1,251					
5	1	1	1	256	119	5,0	116	0,253	-0,004	0,750	0,879	1,877					
7	1	1	1	236	108	4,3	126	-0,377	-0,671	0,238	2,930	2,121					
7	1	1	1	238	112	4,6	109	-0,310	-0,464	0,463	-0,557	-0,868					
7	1	1	1	240	101	5,3	118	-0,232	-1,146	0,966	1,289	0,878					
8	1	1	1	239	111	5,2	102	-0,275	-0,488	0,866	-1,993	-1,891					
8	1	1	1	228	111	3,9	103	-0,621	-0,511	-0,079	-1,788	-2,999					
8	1	1	1	235	106	4,9	103	-0,394	-0,862	0,688	-1,788	-2,356					
9	1	1	1	231	106	4,1	104	-0,516	-0,860	0,014	-1,583	-2,944					
9	1	1	1	223	100	4,0	104	-0,757	-1,199	-0,041	-1,583	-3,579					
9	1	1	1	200	105	3,0	104	-1,465	-0,889	-0,807	-1,583	-4,744					
1	3	1	1	263	102	4,7	109	0,462	-1,070	0,540	-0,557	-0,625					
1	3	1	1	244	104	3,6	110	-0,118	-0,949	-0,312	-0,352	-1,731					

Baza danych, której fragment przedstawiono w tabeli 22, zawierała zmienne niezależne i zależne dotyczące 84 odlewów, czyli 252 pomiarów właściwości mechanicznych. Spośród wszystkich ujętych w bazie odlewów 15 dotyczy siluminu wyjściowego EN AC-46000, czyli nie zawierającego dodatku Cr, Mo, V i W. Odlewy te scharakteryzowane są 45 wynikami pomiarów  $R_m$ ,  $R_{p0,2}$ , A i HB. Dla tych wyników oszacowano charakterystyki statystyki opisowej zmiennych zależnych, które przedstawiono w tabeli 23.

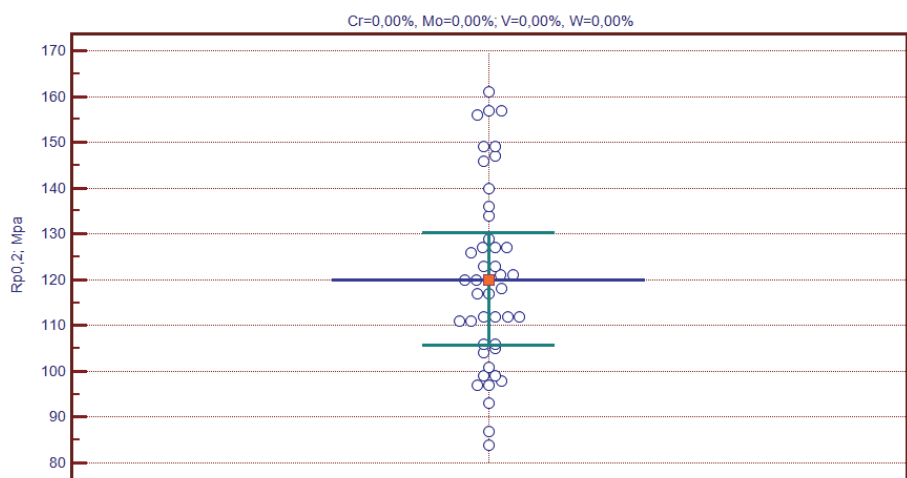
**Tabela 23.** Charakterystyki statystyki opisowej zmiennych zależnych dla próbek siluminu wyjściowego EN AC-46000 [202]

Zmienna	N	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	Kwartyl 25%	Kwartyl 75%	Rozstęp Kwartyl.	Odch.Std.	Standard. Błąd
Si	45	9,02	9,07	8,66	9,43	8,74	9,32	0,58	0,275	0,041
Fe	45	0,84	0,86	0,70	0,97	0,81	0,88	0,07	0,066	0,010
Cu	45	2,28	2,28	2,09	2,53	2,16	2,37	0,21	0,128	0,019
Mn	45	0,21	0,21	0,18	0,27	0,19	0,23	0,04	0,027	0,004
Mg	45	0,27	0,25	0,20	0,35	0,23	0,32	0,09	0,048	0,007
Ni	45	0,09	0,10	0,05	0,13	0,06	0,11	0,05	0,026	0,004
Zn	45	0,98	0,97	0,86	1,09	0,91	1,04	0,13	0,071	0,011
Ti	45	0,04	0,05	0,04	0,05	0,04	0,05	0,01	0,004	0,001
<b>R<sub>m</sub>; Mpa</b>	<b>45</b>	<b>235,06</b>	<b>239,32</b>	<b>176,85</b>	<b>296,45</b>	<b>203,34</b>	<b>260,25</b>	<b>56,91</b>	<b>36,527</b>	<b>5,445</b>
<b>R<sub>p0,2</sub>; Mpa</b>	<b>45</b>	<b>120,29</b>	<b>120,00</b>	<b>84,18</b>	<b>160,56</b>	<b>106,03</b>	<b>128,72</b>	<b>22,69</b>	<b>19,652</b>	<b>2,930</b>
<b>A; %</b>	<b>45</b>	<b>3,32</b>	<b>3,11</b>	<b>1,37</b>	<b>6,73</b>	<b>2,50</b>	<b>4,06</b>	<b>1,56</b>	<b>1,136</b>	<b>0,169</b>
<b>HB</b>	<b>45</b>	<b>113,29</b>	<b>114,00</b>	<b>100,00</b>	<b>122,00</b>	<b>112,00</b>	<b>118,00</b>	<b>6,00</b>	<b>6,247</b>	<b>0,931</b>
<b>S<sub>Rm</sub></b>	45	-0,394	-0,262	-2,193	1,503	-1,374	0,384	1,759	1,129	0,168
<b>S<sub>Rp0,2</sub></b>	45	0,107	0,088	-2,271	2,760	-0,832	0,663	1,495	1,294	0,193
<b>S<sub>A</sub></b>	45	-0,548	-0,714	-2,062	2,090	-1,187	0,021	1,208	0,880	0,131
<b>S<sub>HB</sub></b>	45	0,322	0,468	-2,403	2,109	0,058	1,289	1,231	1,281	0,191
<b>S<sub>Suma</sub></b>	45	-0,512	-0,467	-6,501	8,159	-3,363	1,801	5,163	3,254	0,485

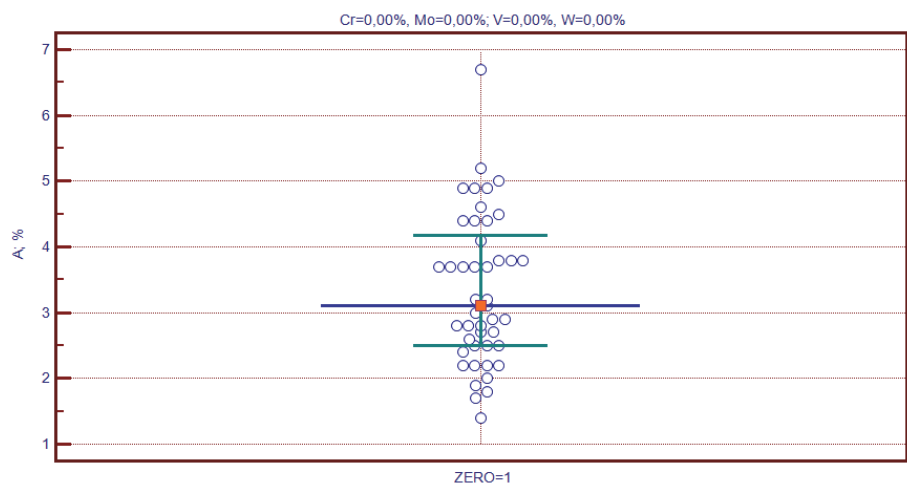
Z przedstawionych w tab. 23 danych wynika, że mimo zachowania składu siluminu wyjściowego (czyli stężenia Si, Fe, Cu, Mn, Mg, Ni, Zn i Ti) w granicach określonych w normie, stwierdzono bardzo duże rozrzuty w poziomie zmiennych zależnych (cech objaśnianych):  $R_m$ ,  $R_{p0,2}$ , A oraz HB. Na rysunkach 56-59 przedstawiono rozrzuty wartości wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$ ,  $R_{p0,2}$ , A oraz HB siluminu wyjściowego z zaznaczonymi kwartylami: 25% i 75% oraz medianą.



**Rys. 56.** Rozrzut wartości  $R_m$  dla próbek siluminu wyjściowego gatunku EN AC-46000 [202]

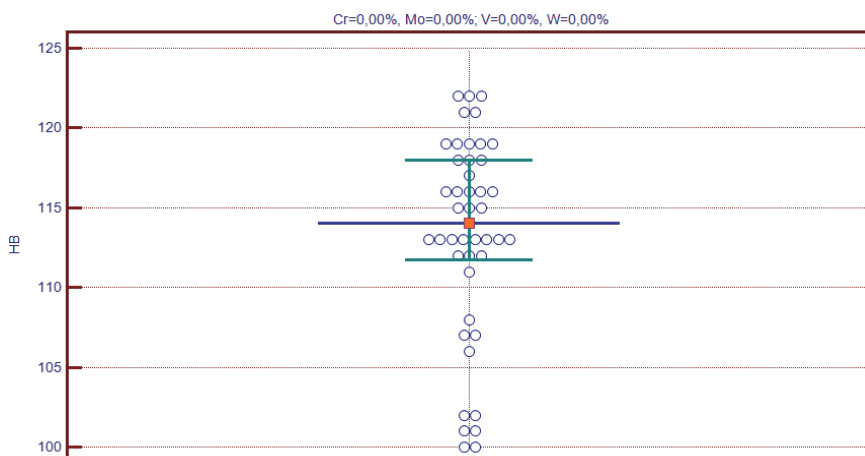


**Rys. 57.** Rozrzut wartości  $R_{p0.2}$  dla próbek siluminu wyjściowego gatunku EN AC-46000



**Rys. 58.** Rozrzut wartości  $A$  dla próbek siluminu wyjściowego gatunku EN AC-46000



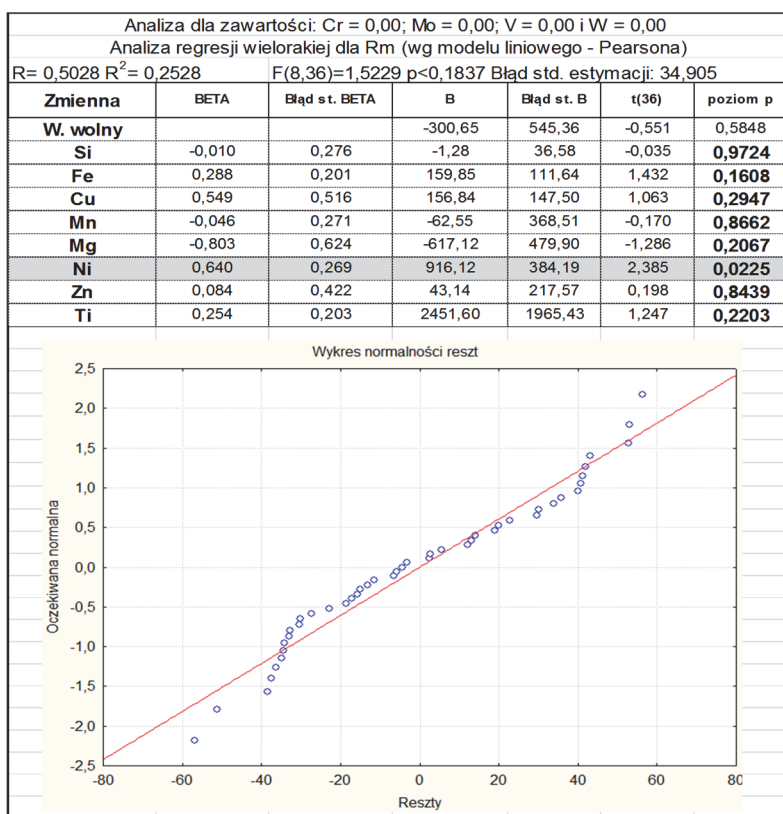


**Rys. 59.** Rozrzut wartości HB dla próbek siluminu wyjściowego gatunku EN AC-46000

Z powodu dużych rozrzutów w poziomie zmiennych zależnych sprawdzono, czy różne stężenia Si, Fe, Cu, Mn, Mg, Ni, Zn i Ti (mimo, że są w normie) wpływają istotnie na poziom zmiennych zależnych  $R_m$ ,  $R_{p0,2}$ , A oraz HB. Do tego celu wykorzystano analizę regresji i korelacji liniowej wieloczynnikowej (wielorakiej, wielokrotnej) krokowej wstecznej, eliminując w każdym kolejnym kroku zmienne nieistotne, aż do uzyskanie modelu finalnego (końcowego), w którym wszystkie zmienne niezależne wpływają istotnie na zmienną zależną. Na rysunku 60 i w tabeli 24 przedstawiono odpowiednio model wyjściowy oraz wynik poszukiwania modelu finalnego analizy wpływu stężenia Si, Fe, Cu, Mg, Ni, Zn i Ti na poziom zmiennej zależnej  $R_m$  dla próbek siluminu wyjściowego EN AC-46000.

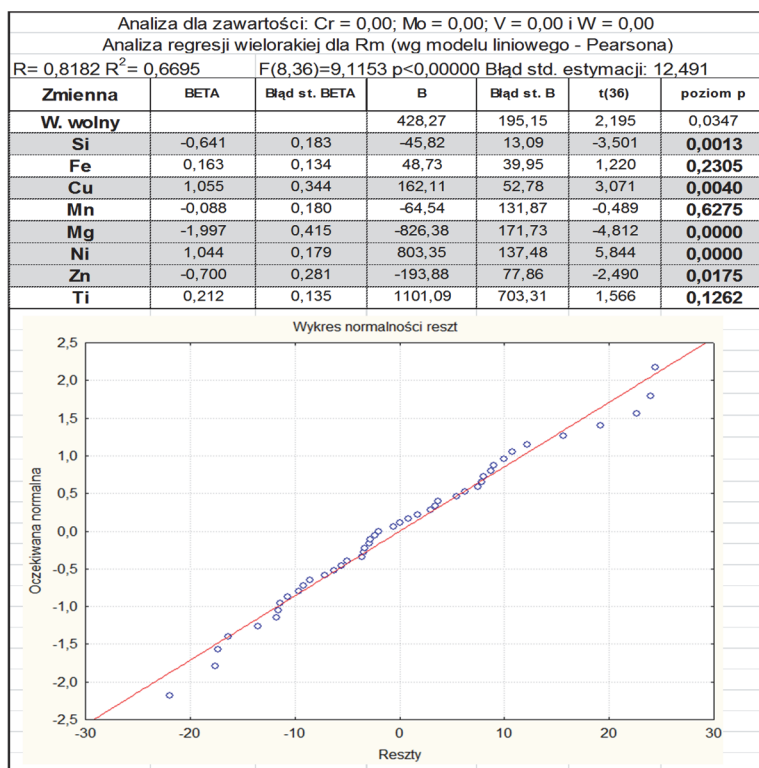
**Tabela 24.** Wynik poszukiwania modelu finalnego analizy wpływu stężenia Si, Fe, Cu, Mg, Ni, Zn i Ti na poziom zmiennej zależnej  $R_m$  dla próbek siluminu wyjściowego EN AC-46000 [202]

R= 0,2729 R <sup>2</sup> = 0,0745			F(1,43)=3,4609; p<0,0697; Standard error: 35,54			
Dependent variable: Rm	BETA	Std. error BETA	B	Std. error B	t(43)	p
Constant			200,37	19,39	10,335	0,0000
Ni	0,27	0,15	390,41	209,86	1,860	0,0697



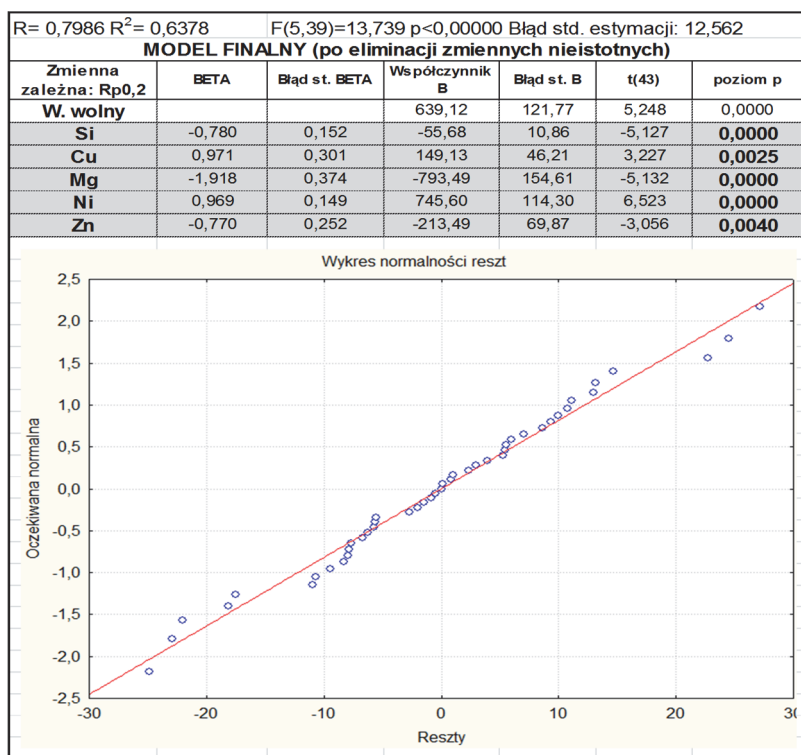
**Rys. 60.** Model wyjściowy analizy wpływu stężenia Si, Fe, Cu, Mg, Ni, Zn i Ti na poziom zmiennej zależnej  $R_m$  dla próbek siluminu wyjściowego EN AC-46000 [202]

Po eliminacji zmiennych nieistotnych nie uzyskano modelu finalnego (końcowego) ze zmiennymi istotnymi (tab. 24). W związku z tym zmiany stężenia Si, Fe, Cu, Mn, Mg, Ni, Zn i Ti nie wpływają istotnie na poziom  $R_m$  siluminu nie zawierającego Cr, Mo, V i W. Na rysunku 60 przedstawiono model wyjściowy analizy wpływu stężenia Si, Fe, Cu, Mn, Mg, Ni, Zn i Ti na poziom zmiennej zależnej  $R_{p0,2}$  dla próbek siluminu wyjściowego. Natomiast na rysunku 62 przedstawiono model finalny tej analizy uzyskany po eliminacji zmiennych nieistotnych.



**Rys. 61.** Model wyjściowy analizy wpływu stężenia Si, Fe, Cu, Mg, Ni, Zn i Ti na poziom zmiennej zależnej  $R_{p0,2}$  dla próbek siluminu wyjściowego EN AC-46000 [202]

Z danych zawartych na rys. 62 wynika, że zmiany stężenia Si, Cu, Mg, Ni oraz Zn wpływają istotnie na poziom  $R_{p0,2}$  siluminu nie zawierającego Cr, Mo, V i W. W związku z powyższym w dalszej analizie  $R_{p0,2}$  należy uwzględnić zmienne: Si, Cu, Mg, Ni oraz Zn. W oparciu o wyniki analizy istotności wpływu stężenia Si, Fe, Cu, Mg, Ni, Zn i Ti na poziom zmiennej zależnej A stwierdzono brak istotnego wpływu stężenia badanych pierwiastków na wartości A. Natomiast w przypadku twardości HB analiza wykazała konieczność uwzględnienia wpływu Si, Fe, Mn, Ni, Zn i Ti.



**Rys. 62.** Model finalny analizy wpływu stężenia Si, Fe, Cu, Mg, Ni, Zn i Ti na poziom zmiennej zależnej  $R_{p0,2}$  dla próbek siluminu wyjściowego EN AC-46000 [202]

Jedną z metod pozbycia się istotności wpływu stężenia Si, Fe, Cu, Mn, Mg, Ni, Zn i Ti jest odrzucenie wyników skrajnych badanych zmiennych zależnych (czyli odlewów z takimi wynikami). Za skrajne wyniki uznano te, które są poniżej kwartyła 25% (dolnego) oraz powyżej kwartyła 75% (górnego). Przyjęto więc tylko próbki dla których jednocześnie wszystkie cztery średnie poziomy zmiennych zależnych  $R_m$ ,  $R_{p0,2}$ , A oraz HB leżą w zakresie rozstępu międzykwartyłowego. W tabeli 25 przedstawiono wartości kryterialne badanych zmiennych zależnych przyjęte do wyboru odlewów z siluminu wyjściowego przeznaczonych do dalszej analizy.

**Tabela 25.** Dane do wyboru próbek siluminu wyjściowego EN AC-46000 do dalszej analizy [202]

Zmienna	Średnia	Kwartył 25%	Kwartył 75%
<b>Rm; Mpa</b>	<b>235</b>	<b>203</b>	<b>261</b>
<b>Rp0,2; Mpa</b>	<b>120</b>	<b>106</b>	<b>129</b>
<b>A; %</b>	<b>3,3</b>	<b>2,5</b>	<b>4,1</b>
<b>HB</b>	<b>113</b>	<b>112</b>	<b>118</b>

Spośród 15 odlewów siluminu wyjściowego powyższe kryteria spełniają 4 odlewy, którym odpowiada 12 próbek pomiarowych. W ostatecznej bazie danych uwzględniono więc 12 pomiarów wartości każdej z rozpatrywanych zmiennych zależnych dla siluminu wyjściowego, a nie 45, jak to miało początkowo miejsce. Zakresy składu chemicznego odlewów z siluminu wyjściowego zakwalifikowanego do ostatecznej bazy danych przedstawiono w tabeli 26.

**Tabela 26.** Zakres składu chemicznego odlewów z siluminu wyjściowego gatunku EN AC-46000 zakwalifikowanych do ostatecznej bazy danych

Skład chemiczny, % wag.									
Si	Cu	Zn	Fe	Mg	Mn	Ni	Ti	Cr	Al
8,69	2,09	0,90	0,82	0,21	0,18	0,05	0,042	0,023	reszta
÷	÷	÷	÷	÷	÷	÷	÷	÷	
9,35	2,43	1,07	0,97	0,32	0,25	0,13	0,049	0,031	

Ostatecznie więc baza skorygowana poddana analizie statystycznej zawiera wyniki uzyskane z 73 próbek – czyli 219 pomiarów. Dla tych wyników ponownie dokonano standaryzacji zmiennych zależnych oznaczając je odpowiednio, jako  $Sost\_R_m$ ;  $Sost\_R_{p0,2}$ ;  $Sost\_A$ ;  $Sost\_HB$  oraz  $Sost\_Suma$ . Wartości standaryzowane  $Sost\_R_m$ ;  $Sost\_R_{p0,2}$ ;  $Sost\_A$ ;  $Sost\_HB$  obliczono zgodnie z ogólną zależnością (1), którą dla poszczególnych analizowanych właściwości mechanicznych można przedstawić w postaci zależności (20-23):

$$Sost\_R_m = (R_m - SR\_R_m) / \sigma\_R_m \quad (20)$$

$$Sost\_R_{p0,2} = (R_{p0,2} - SR\_R_{p0,2}) / \sigma\_R_{p0,2} \quad (21)$$

$$Sost\_A = (A - SR\_A) / \sigma\_A \quad (22)$$

$$Sost\_HB = (HB - SR\_HB) / \sigma\_HB \quad (23)$$

gdzie:

$Sost\_R_m$ ;  $Sost\_R_{p0,2}$ ;  $Sost\_A$  oraz  $Sost\_HB$  – wartość standaryzowana odpowiednio: wytrzymałości na rozciąganie, umownej granicy plastyczności, wydłużenia oraz twardości [-],

$R_m$ ;  $R_{p0,2}$ ;  $A$  oraz  $HB$  – wartość empiryczna odpowiednio: wytrzymałości na rozciąganie [MPa], umownej granicy plastyczności [MPa], wydłużenia [%] oraz twardości HB,

$SR\_R_m$ ;  $SR\_R_{p0,2}$ ;  $SR\_A$  oraz  $SR\_HB$  – wartość średnia odpowiednio: wytrzymałości na rozciąganie [MPa], umownej granicy plastyczności [MPa], wydłużenia [%] oraz twardości HB,

$\sigma\_R_m$ ;  $\sigma\_R_{p0,2}$ ;  $\sigma\_A$  oraz  $\sigma\_HB$  – odchylenie standardowe odpowiednio: wytrzymałości na rozciąganie [MPa], umownej granicy plastyczności [MPa], wydłużenia [%] oraz twardości HB.

Wstępnie ustalono, że optymalizacja składu chemicznego badanego siluminu będzie prowadzona w kierunku uzyskania maksymalnych wartości  $R_m$ ,  $R_{p0,2}$ ,  $A$  oraz  $HB$ . Jako zmienną wynikową (zależną, objaśnianą), ujmującą łączny wynik badanych zmiennych zależnych (cechy objaśnianych):  $R_m$ ,  $R_{p0,2}$ ;  $A$

oraz HB przyjęto sumę standaryzowanych wartości tych zmiennych, czyli zmienną o nazwie Sost\_Suma. Obliczono ją z zależności (24):

$$\text{Sost\_Suma} = \text{Sost\_R}_m + \text{Sost\_R}_{p0,2} + \text{Sost\_A} + \text{Sost\_HB} \quad (24)$$

## 6.2. Ocena wpływu składu chemicznego na Sost\_Suma

W pierwszym etapie do optymalizacji łącznego wpływu cech objaśniających (zmiennych niezależnych) wykorzystano wieloczynnikową analizę regresji i korelacji (wielokrotną, wieloraką). Wykorzystano tzw. regresję krokową wsteczną, eliminując po każdym kroku zmienną niezależną charakteryzującą się najmniejszym wpływem [205].

### 6.2.1. Analiza wpływu Cr, Mo, V i W

W tabelach 27 i 28 przedstawiono uzyskane wyniki oceny wpływu Cr, Mo, V i W na Sost\_Suma dla pierwszego kroku i ostatniego kroku.

**Tabela 27.** Wyniki regresji liniowej ujmującej wpływ Cr, Mo, V i W na Sost\_Suma – krok 1 [202]

R=0,17385333 R2=0,03022498 Skoryg. R2=0,01209835						
F(4,214)=1,6674 p<,15869 Błąd std. estymacji: 2,5248						
	BETA	Błąd st. BETA	B	Błąd st. B	t(214)	poziom p
W. wolny			0,6567	0,33782	1,94401	<b>0,0532</b>
Cr	-0,100946	0,067568	-1,9714	1,31955	-1,49400	<b>0,1366</b>
Mo	-0,085843	0,067568	-1,6765	1,31955	-1,27048	<b>0,2053</b>
V	-0,014316	0,067568	-0,2796	1,31955	-0,21188	<b>0,8324</b>
W	-0,126208	0,067568	-2,4647	1,31955	-1,86788	<b>0,0631</b>

**Tabela 28.** Wyniki regresji liniowej ujmującej wpływ Cr, Mo, V i W na Sost\_Suma po eliminacji zmiennych nieistotnych - krok ostatni [202]

R=0,11671268 R2=0,01362185 Skoryg. R2=0,00907633						
F(1,217)=2,9968 p<,08485 Błąd std. estymacji: 2,5287						
	BETA	Błąd st. BETA	B	Błąd st. B	t(217)	poziom p
W. wolny			0,2342	0,21794	1,07451	<b>0,2838</b>
W	-0,116713	0,067420	-2,2793	1,31667	-1,73112	<b>0,0849</b>

W wyniku analizy przedstawionych w tab. 27 i 28 danych nie stwierdzono statystycznie istotnego wpływu liniowego Cr, Mo, V i W na Sost\_Suma. Być może taka sytuacja wynika z faktu, że pierwiastki te w badanym zakresie stężenia nie mają liniowego wpływu na cechę wynikową. Należy więc przeprowadzić analizę opartą na cechach jakościowych (czynnikiach). Należy również przeprowadzić analizę opartą na wszystkich pozostałych składnikach stopowych.

## 6.2.2. Analiza wpływu Si, Fe, Cu, Mn, Mg, Ni, Zn, Ti, Cr, Mo, V i W

W tabelach 29 i 30 przedstawiono uzyskane wyniki oceny wpływu Si, Fe, Cu, Mn, Mg, Ni, Zn, Ti, Cr, Mo, V i W na Sost\_Suma dla pierwszego i ostatniego kroku analizy regresji.

**Tabela 29.** Wyniki regresji liniowej ujmującej wpływ Si, Fe, Cu, Mn, Mg, Ni, Zn, Ti, Cr, Mo, V i W na Sost\_Suma – krok 1 [202]

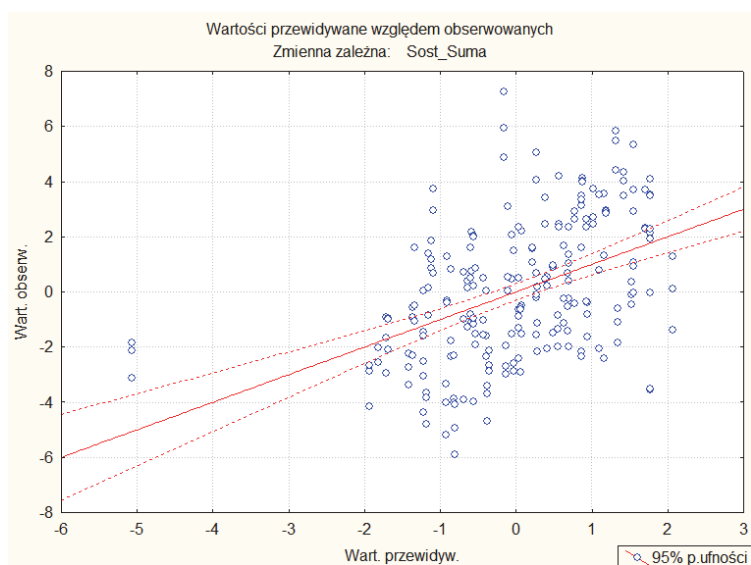
R=0,48777579 R <sup>2</sup> =0,23792523 Skoryg. R <sup>2</sup> =0,19353252 F(12,206)=5,3596 p<,00000 Błąd std. estymacji: 2,2812						
	BETA	Błąd st. BETA	B	Błąd st. B	t(206)	poziom p
W. wolny			-9,8808	9,20203	-1,07376	<b>0,2842</b>
Si	-0,058432	0,127192	-0,3537	0,76988	-0,45939	<b>0,6464</b>
Fe	0,335523	0,113585	11,6215	3,93423	2,95395	<b>0,0035</b>
Cu	0,124936	0,101990	1,8330	1,49636	1,22498	<b>0,2220</b>
Mn	-0,223064	0,117275	-23,3458	12,27396	-1,90206	<b>0,0586</b>
Mg	-0,129327	0,117850	-5,6770	5,17320	-1,09739	<b>0,2738</b>
Ni	0,362552	0,095132	35,2608	9,25223	3,81106	<b>0,0002</b>
Zn	0,113494	0,089985	2,2101	1,75227	1,26126	<b>0,2086</b>
Ti	0,078362	0,087428	25,1773	28,09026	0,89630	<b>0,3711</b>
Cr	-0,098312	0,074868	-1,9200	1,46211	-1,31314	<b>0,1906</b>
Mo	-0,087232	0,093004	-1,7036	1,81630	-0,93794	<b>0,3494</b>
V	0,092717	0,111389	1,8107	2,17534	0,83238	<b>0,4062</b>
W	-0,174301	0,089838	-3,4040	1,75448	-1,94016	<b>0,0537</b>

**Tabela 30.** Wyniki regresji liniowej ujmującej wpływ Si, Fe, Cu, Mn, Mg, Ni, Zn, Ti, Cr, Mo, V i W na Sost\_Suma – ostatni krok [202]

R=0,46512883 R <sup>2</sup> =0,21634483 Skoryg. R <sup>2</sup> =0,19416591 F(6,212)=9,7545 p<,00000 Błąd std. estymacji: 2,2803						
	BETA	Błąd st. BETA	B	Błąd st. B	t(212)	poziom p
W. wolny			-11,9807	2,20135	-5,44245	<b>0,0000</b>
Fe	0,353617	0,087471	12,2482	3,02972	4,04270	<b>0,0001</b>
Mn	-0,194129	0,090735	-20,3174	9,49627	-2,13951	<b>0,0335</b>
Ni	0,296122	0,061805	28,7999	6,01101	4,79119	<b>0,0000</b>
Zn	0,201033	0,063762	3,9147	1,24163	3,15288	<b>0,0019</b>
V	0,143653	0,068458	2,8054	1,33694	2,09840	<b>0,0371</b>
W	-0,182285	0,063494	-3,5599	1,24000	-2,87089	<b>0,0045</b>

Z przedstawionych w tab. 29 i 30 danych wynika, że:

- po uwzględnieniu wszystkich składników stopowych stwierdzono statystycznie istotny wpływ na Sost\_Suma: Fe, Ni, Zn i V (dodatni, czyli im więcej w stopie, tym powinno być lepiej) oraz Mn i W (ujemny, czyli im mniej w stopie, tym powinno być gorzej),
- współczynnik determinacji R<sup>2</sup> nie jest zbyt wysoki (równy 0,2163), a błąd standardowy estymacji dość duży (równy 2,28) – co świadczy o niewielkim dopasowaniu modelu (wartości przewidywane) do punktów empirycznych (wartości obserwowane). Dopasowanie to przedstawiono na rysunku 63.



**Rys. 63.** Dopasowanie modelu do punktów empirycznych [202]

Ponieważ zastosowana tutaj analiza regresji wielorakiej bada i ocenia zależność liniową pomiędzy zmiennymi niezależnymi i zmiennymi zależnymi, a uzyskany poziom współczynnika determinacji  $R^2$  jest za niski (0,2163) odrzucono hipotezę o wpływie liniowym. Na tym etapie oceny sprawdzono również wpływ interakcji układów podwójnych na badane cechy, nie stwierdzając ich istotnego oddziaływania.

Ponieważ każdy z analizowanych pierwiastków wysokotopliwych (Cr, Mo, V i W itd) może mieć inny nieliniowy wpływ na zmienną Sost\_Suma, do analizy tego wpływu użyto zalecanego narzędzia statystycznego jakim jest analiza wariancji ANOVA.

### 6.3. Test analizy wariancji (ANOVA) dla efektów głównych

W drugim etapie do oceny wpływu składu chemicznego badanego siluminu na wybraną zmienną zależną: Sost\_Suma wykorzystano test analizy wariancji ANOVA (ANalysis Of VAriance) dla efektów głównych [187-189]. Analiza wariancji ANOVA dla układów czynnikowych jest zespołem metod statystycznych, które zaleca się wykorzystywać do analizy wyłącznie efektów głównych.

W tej metodzie zakłada się brak interakcji lub się je zaniedbuje. Łączne oddziaływanie czynników jest więc sumą oddziaływań poszczególnych czynników. Ogólnie mówiąc, jest to technika badania wyników (doświadczeń, obserwacji), które zależą od wielu czynników. Czynnikami takimi w tym przypadku są zawartości badanych pierwiastków stopowych: Cr, Mo, V i W w siluminie. Po przekodowaniu na czynniki opisano je jako Cr\_1, Mo\_1, V\_1 i W\_1 i przypisano do nich dziewięć poziomów zawartości pierwiastków (od 1 do 9):



0,00% = 1;  
 0,05% = 2;  
 0,10% = 3;  
 0,15% = 4;  
 0,20% = 5;  
 0,25% = 6;  
 0,30% = 7;  
 0,40% = 8;  
 0,50% = 9.

### 6.3.1. Analiza wpływu czynników $Cr\_1$ , $Mo\_1$ , $V\_1$ i $W\_1$ w siluminie na $Sost\_Suma$

W tabeli 31 przedstawiono wyniki oceny statystycznej wpływu czynników  $Cr\_1$ ,  $Mo\_1$ ,  $V\_1$  i  $W\_1$  (czyli zawartości chromu, molibdenu, wanadu i wolframu) w siluminie na zmienną zależną  $Sost\_Suma$ .

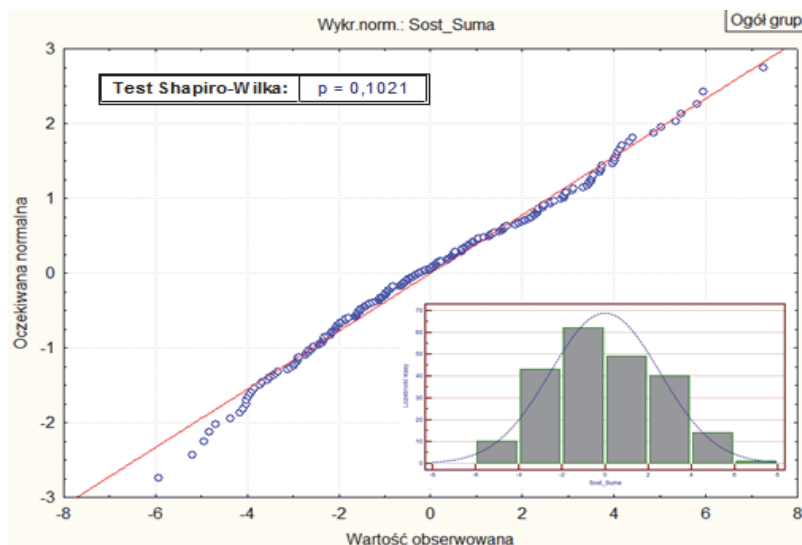
**Tabela 31.** Wyniki oceny statystycznej wpływu czynników  $Cr\_1$ ,  $Mo\_1$ ,  $V\_1$  i  $W\_1$  w siluminie na  $Sost\_Suma$  [202]

ANOVA efektów głównych: Zmienna zależna: $Sost\_Suma$					
Czynnik	SS	St. Swobody	MS	F	p
Wyraz wolny	0,2708	1	0,2708	0,0682	0,7942
$Cr\_1$	112,0304	8	14,0038	3,5286	0,0008
$Mo\_1$	67,6042	8	8,4505	2,1293	0,0350
$V\_1$	166,9177	8	20,8647	5,2574	0,0000
$W\_1$	116,3814	8	14,5477	3,6656	0,0005
Błąd	738,1702	186	3,9687		
Test Bartletta sprawdzający jednorodność wariancji					
Bartlett Chi-kw. = 14,53; p = 0,0691					

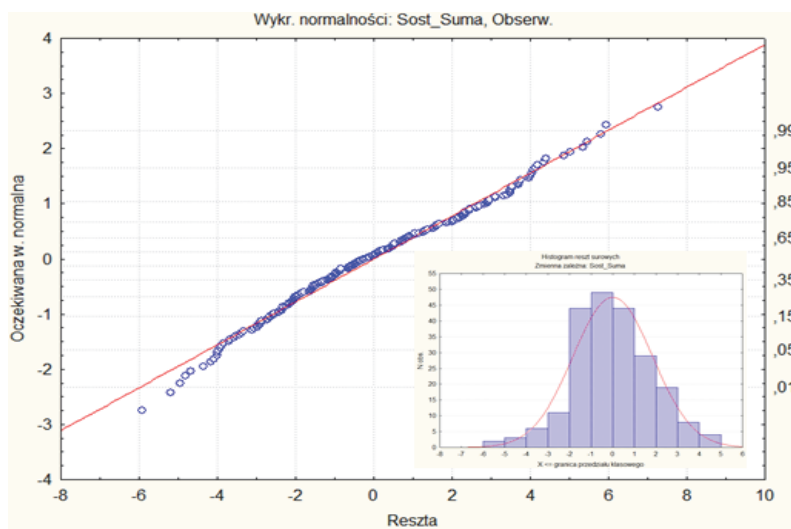
Do sprawdzenia podstawowego założenia o jednorodności (homogeniczności) wariancji w obrębie wszystkich grup (poziomów badanych czynników) wykorzystano test Bartletta. Jeśli test Bartletta wskazuje istotność, wówczas przyjmuje się hipotezę, o niejednorodności wariancji badanych, a zatem jedno z podstawowych założeń testu ANOVA nie jest spełnione [206]. Stwierdzono, że badane wariancje są jednorodne ( $p = 0,069$ ) i można prowadzić dalszą analizę.

Wyniki testu ANOVA dla efektów głównych wskazują, że wartości średnie  $Sost\_Suma$  we wszystkich grupach (dla wszystkich poziomów) badanych czynników  $Cr\_1$ ,  $Mo\_1$ ,  $V\_1$  i  $W\_1$  różnią się statystycznie istotnie ( $p$  odpowiednio: 0,0008; 0,0350, <0,0001; 0,0005). Tak więc wszystkie badane zmienne wejściowe ( $Cr$ ,  $Mo$ ,  $V$  i  $W$ ) przekodowane na czynniki, wpływają istotnie na zmienną wynikową  $Sost\_Suma$ . Kolejnym warunkiem wykorzystania wyników testu ANOVA, przedstawionych w tab. 31, jest sprawdzenie zgodności rozkładu badanej cechy wynikowej  $Sost\_Suma$  z rozkładem normalnym (rysunek 64) oraz zgodności rozkładu reszt z rozkładem normalnym (rysunek 65).

Uzyskane wyniki świadczą o wystarczającym dopasowaniu badanej cechy wynikowej i reszt do rozkładu normalnego.



**Rys. 64.** Sprawdzenie zgodności rozkładu badanej cechy wynikowej (Sost\_Suma) z rozkładem normalnym [202]



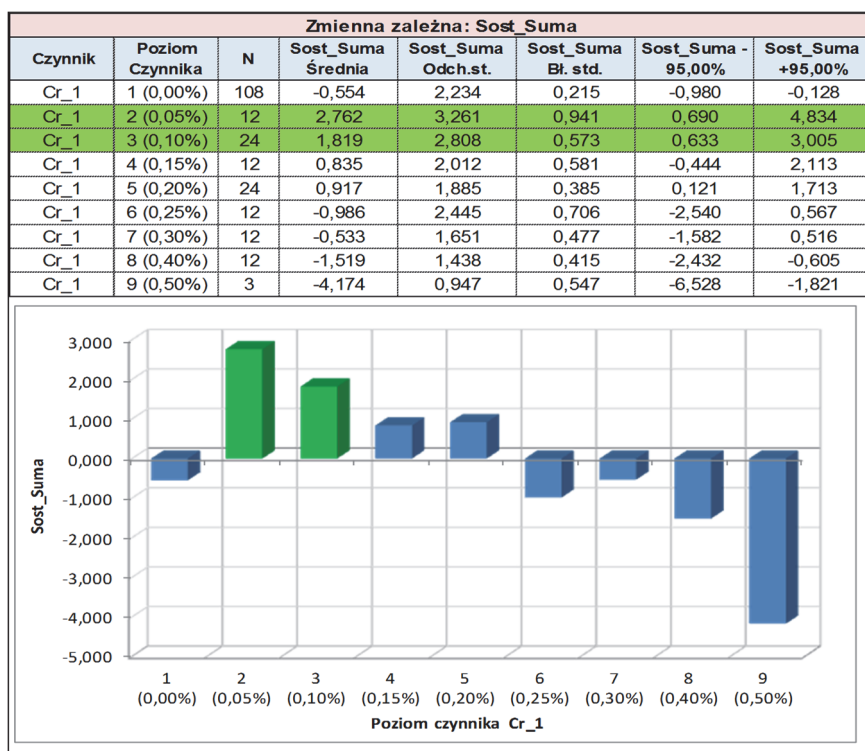
**Rys. 65.** Sprawdzenie zgodności rozkładu reszt zmiennej Sost\_Suma z rozkładem normalnym [202]

Chcąc określić optymalny poziom (stężenie) badanego czynnika dokonano oszacowań średnich wartości zmiennej zależnej Sost\_Suma dla każdego z badanych poziomów jednego z czterech czynników Cr\_1, Mo\_1, V\_1 i W\_1.

Dla uzyskiwanych wyników sprawdzano normalności rozkładu badanej cechy wynikowej Sost\_Suma dla przyjętych poziomów poszczególnych czynników oraz przeprowadzono testy NIR post-hoc.

### 6.3.2. Analiza wpływu czynnika *Cr\_1* w siluminie na *Sost\_Suma*

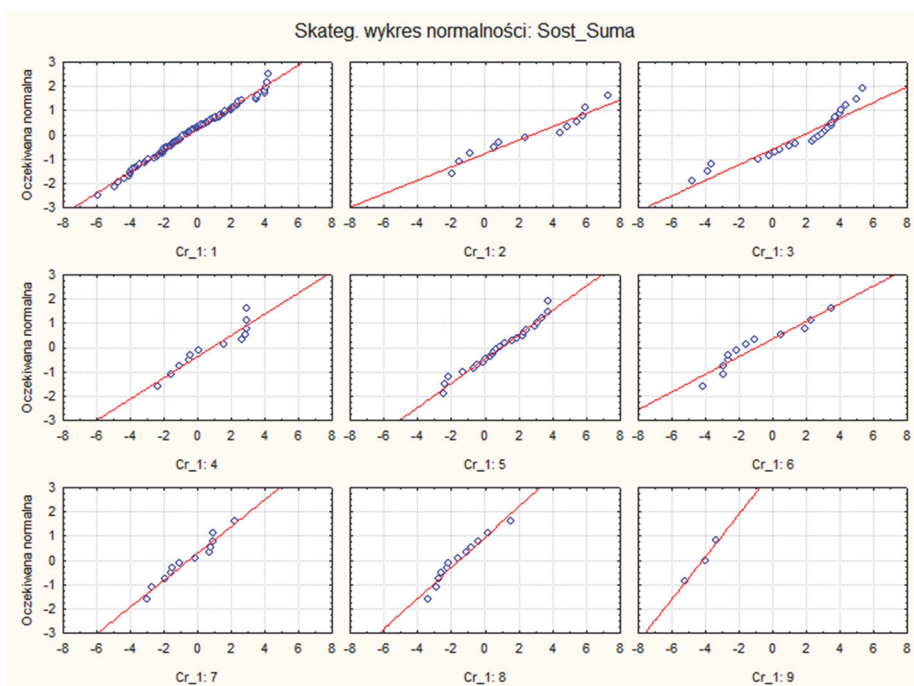
Na rysunku 66 przedstawiono wyniki oceny statystycznej wpływu czynnika *Cr\_1*, czyli zawartości chromu w siluminie na zmienną zależną *Sost\_Suma*.



**Rys. 66.** Oszacowania wybranych charakterystyk statystyki opisowej wartości zmiennej zależnej *Sost\_Suma* dla czynnika *Cr\_1* [202]

Kolejnym warunkiem wykorzystania w ocenie statystycznej testu ANOVA jest sprawdzenie normalności rozkładu badanej cechy wynikowej *Sost\_Suma*, którego wyniki przedstawiono na rysunku 67.

Jak wynika z przedstawionych na rys. 66 danych, optymalny poziom chromu w badanym siluminie pod względem sumarycznej standaryzowanej wartości *Sost\_Suma* powinien mieścić się na poziomie 0,05-0,10%. W tabeli 32 przedstawiono wynik testu NIR post-hoc, który pozwolił wykazać wiele statystycznie istotnych różnic pomiędzy poszczególnymi grupami różniącymi się poziomem czynnika *Cr\_1*.



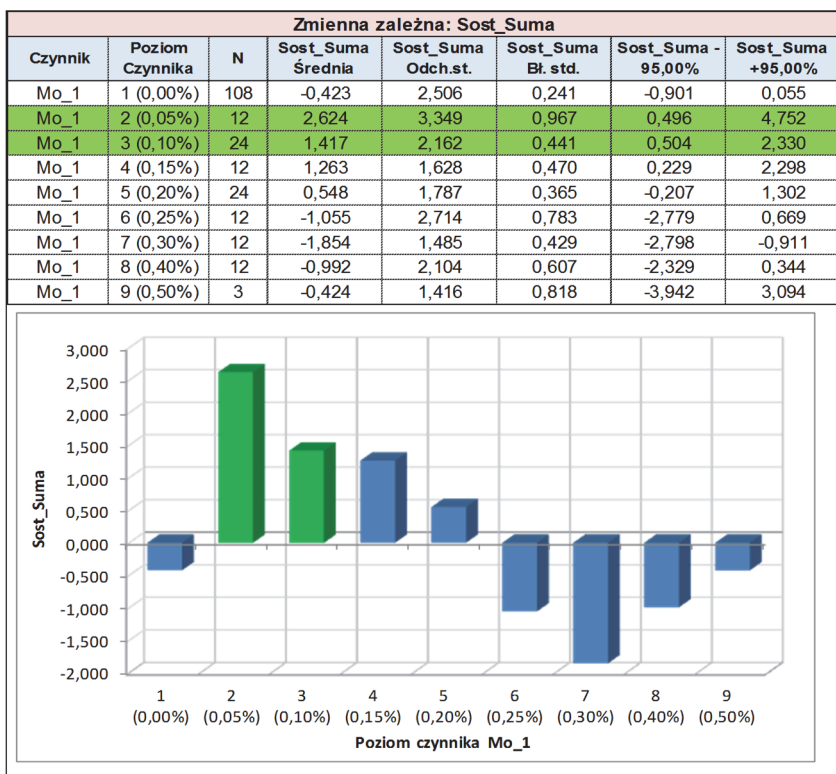
**Rys. 67.** Skategoryzowane wykresy normalności dla przyjętych poziomów czynnika Cr\_1 [202]

**Tabela 32.** Wynik testu NIR post-hoc dla poszczególnych grup różniących się poziomem czynnika Cr\_1 [202]

Zmienna zależna: Sost_Suma									
Poziom czynnika Cr_1	1 (0,00%)	2 (0,05%)	3 (0,10%)	4 (0,15%)	5 (0,20%)	6 (0,25%)	7 (0,30%)	8 (0,40%)	9 (0,50%)
1 (0,00%)	p =	<b>0,0000</b>	<b>0,0000</b>	<b>0,0231</b>	<b>0,0013</b>	0,4768	0,9722	0,1132	<b>0,0022</b>
2 (0,05%)	<b>0,0000</b>	p =	0,1825	<b>0,0188</b>	<b>0,0096</b>	<b>0,0000</b>	<b>0,0001</b>	<b>0,0000</b>	<b>0,0000</b>
3 (0,10%)	<b>0,0000</b>	0,1825	p =	0,1638	0,1185	<b>0,0001</b>	<b>0,0010</b>	<b>0,0000</b>	<b>0,0000</b>
4 (0,15%)	<b>0,0231</b>	<b>0,0188</b>	0,1638	p =	0,9069	<b>0,0263</b>	0,0943	<b>0,0043</b>	<b>0,0001</b>
5 (0,20%)	<b>0,0013</b>	<b>0,0096</b>	0,1185	0,9069	p =	<b>0,0075</b>	<b>0,0409</b>	<b>0,0007</b>	<b>0,0000</b>
6 (0,25%)	0,4768	<b>0,0000</b>	<b>0,0001</b>	<b>0,0263</b>	<b>0,0075</b>	p =	0,5779	0,5135	<b>0,0141</b>
7 (0,30%)	0,9722	<b>0,0001</b>	<b>0,0010</b>	0,0943	<b>0,0409</b>	0,5779	p =	0,2270	<b>0,0051</b>
8 (0,40%)	0,1132	<b>0,0000</b>	<b>0,0000</b>	<b>0,0043</b>	<b>0,0007</b>	0,5135	0,2270	p =	<b>0,0403</b>
9 (0,50%)	<b>0,0022</b>	<b>0,0000</b>	<b>0,0000</b>	<b>0,0001</b>	<b>0,0000</b>	<b>0,0141</b>	<b>0,0051</b>	<b>0,0403</b>	p =

### 6.3.3. Analiza wpływu czynnika Mo\_1 w siluminie na Sost\_Suma

Na rysunku 68 przedstawiono wyniki oceny statystycznej wpływu czynników Mo\_1, czyli zawartości molibdenu w siluminie na zmienną zależną Sost\_Suma.



**Rys. 68.** Oszacowania wybranych charakterystyk statystyki opisowej wartości zmiennej zależnej Sost\_Suma dla czynnika Mo\_1 [202]

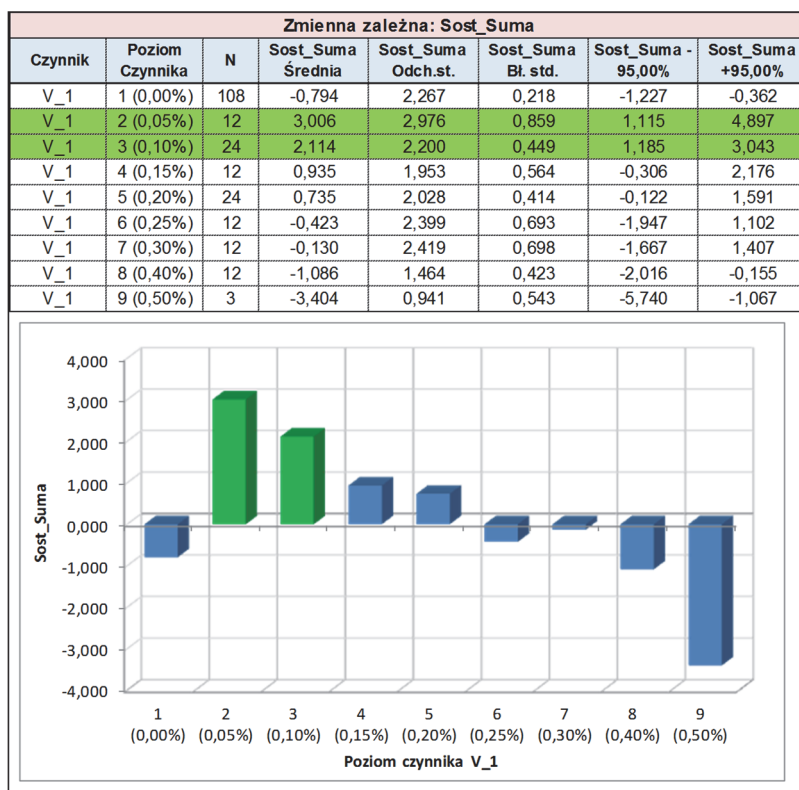
Po dodatkowym sprawdzeniu normalności rozkładu badanej cechy wynikowej Sost\_Suma, stwierdzono, że optymalny poziom molibdenu w badanym siluminie pod względem sumarycznej standaryzowanej wartości Sost\_Suma powinien mieścić się w zakresie 0,05-0,10%. Zamieszczone w tabeli 33 wynik testu NIR post-hoc pozwoliły wykazać wiele statystycznie istotnych różnic pomiędzy poszczególnymi grupami różniącymi się poziomem czynnika Mo\_1.

**Tabela 33.** Wynik testu NIR post-hoc dla poszczególnych grup różniących się poziomem czynnika Mo\_1

Zmienna zależna: Sost_Suma									
Poziom czynnika Mo_1	1 (0,00%)	2 (0,05%)	3 (0,10%)	4 (0,15%)	5 (0,20%)	6 (0,25%)	7 (0,30%)	8 (0,40%)	9 (0,50%)
1 (0,00%)	p =	<b>0,0000</b>	<b>0,0001</b>	<b>0,0060</b>	<b>0,0321</b>	0,2988	<b>0,0193</b>	0,3489	0,9994
2 (0,05%)	<b>0,0000</b>	p =	0,0884	0,0961	<b>0,0036</b>	<b>0,0000</b>	<b>0,0000</b>	<b>0,0000</b>	<b>0,0188</b>
3 (0,10%)	<b>0,0001</b>	0,0884	p =	0,8274	0,1322	<b>0,0006</b>	<b>0,0000</b>	<b>0,0008</b>	0,1329
4 (0,15%)	<b>0,0060</b>	0,0961	0,8274	p =	0,3107	<b>0,0049</b>	<b>0,0002</b>	<b>0,0061</b>	0,1911
5 (0,20%)	<b>0,0321</b>	<b>0,0036</b>	0,1322	0,3107	p =	<b>0,0240</b>	<b>0,0008</b>	<b>0,0300</b>	0,4268
6 (0,25%)	0,2988	<b>0,0000</b>	<b>0,0006</b>	<b>0,0049</b>	<b>0,0240</b>	p =	0,3269	0,9390	0,6243
7 (0,30%)	<b>0,0193</b>	<b>0,0000</b>	<b>0,0000</b>	<b>0,0002</b>	<b>0,0008</b>	0,3269	p =	0,2907	0,2675
8 (0,40%)	0,3489	<b>0,0000</b>	<b>0,0008</b>	<b>0,0061</b>	<b>0,0300</b>	0,9390	0,2907	p =	0,6590
9 (0,50%)	0,9994	<b>0,0188</b>	0,1329	0,1911	0,4268	0,6243	0,2675	0,6590	p =

### 6.3.4. Analiza wpływu czynnika $V_1$ w siluminie na $Sost\_Suma$

Na rysunku 69 przedstawiono wyniki oceny statystycznej wpływu czynników  $V_1$ , czyli zawartości wanadu w siluminie na zmienną zależną  $Sost\_Suma$ .



**Rys. 69.** Oszacowania wybranych charakterystyk statystyki opisowej wartości zmiennej zależnej  $Sost\_Suma$  dla czynnika  $V_1$  [202]

Sprawdzono normalności rozkładu badanej cechy wynikowej  $Sost\_Suma$  dla poszczególnych poziomów czynnika  $V_1$ . Stwierdzono, że optymalny poziom wanadu w badanym siluminie pod względem sumarycznej standaryzowanej wartości  $Sost\_Suma$  mieści się w zakresie 0,05-0,10%. W tabeli 34 przedstawiono wyniki testu NIR post-hoc. Wykazują one wiele statystycznie istotnych różnic pomiędzy poszczególnymi grupami różniącymi się poziomem czynnika  $V_1$ .

**Tabela 34.** Wynik testu NIR post-hoc dla poszczególnych grup różniących się poziomem czynnika  $V_1$

Zmienna zależna: <i>Sost_Suma</i>									
Poziom czynnika $V_1$	1 (0,00%)	2 (0,05%)	3 (0,10%)	4 (0,15%)	5 (0,20%)	6 (0,25%)	7 (0,30%)	8 (0,40%)	9 (0,50%)
1 (0,00%)	p =	<b>0,0000</b>	<b>0,0000</b>	<b>0,0048</b>	<b>0,0008</b>	0,5406	0,2746	0,6313	<b>0,0264</b>
2 (0,05%)	<b>0,0000</b>	p =	0,2069	<b>0,0117</b>	<b>0,0015</b>	<b>0,0000</b>	<b>0,0002</b>	<b>0,0000</b>	<b>0,0000</b>
3 (0,10%)	<b>0,0000</b>	0,2069	p =	0,0959	<b>0,0175</b>	<b>0,0004</b>	<b>0,0017</b>	<b>0,0000</b>	<b>0,0000</b>
4 (0,15%)	<b>0,0048</b>	<b>0,0117</b>	0,0959	p =	0,7762	0,0967	0,1919	<b>0,0138</b>	<b>0,0009</b>
5 (0,20%)	<b>0,0008</b>	<b>0,0015</b>	<b>0,0175</b>	0,7762	p =	0,1021	0,2212	<b>0,0105</b>	<b>0,0008</b>
6 (0,25%)	0,5406	<b>0,0000</b>	<b>0,0004</b>	0,0967	0,1021	p =	0,7194	0,4160	<b>0,0215</b>
7 (0,30%)	0,2746	<b>0,0002</b>	<b>0,0017</b>	0,1919	0,2212	0,7194	p =	0,2415	<b>0,0117</b>
8 (0,40%)	0,6313	<b>0,0000</b>	<b>0,0000</b>	<b>0,0138</b>	<b>0,0105</b>	0,4160	0,2415	p =	0,0731
9 (0,50%)	<b>0,0264</b>	<b>0,0000</b>	<b>0,0000</b>	<b>0,0009</b>	<b>0,0008</b>	<b>0,0215</b>	<b>0,0117</b>	0,0731	p =

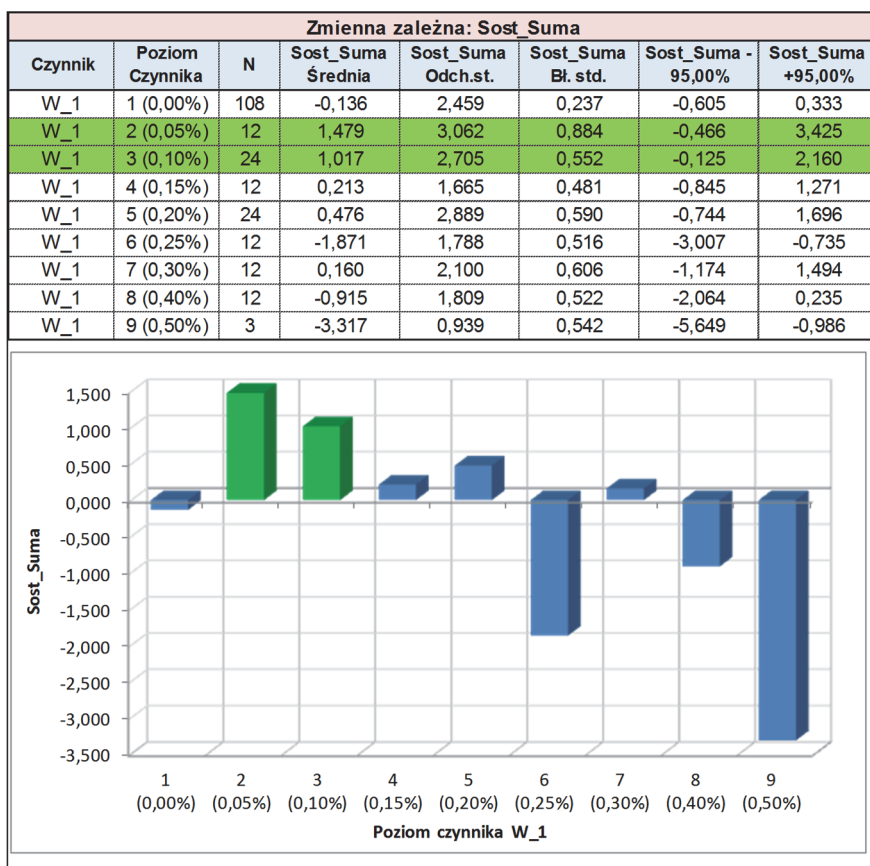
### 6.3.5. Analiza wpływu czynnika $W_1$ w siluminie na *Sost\_Suma*

Na rysunku 70 przedstawiono wyniki oceny statystycznej wpływu czynnika  $W_1$ , czyli zawartości wolframu w siluminie, na zmienną zależną *Sost\_Suma*.

Dla przedstawionych na rys. 70 wyników sprawdzono normalność rozkładu badanej cechy wynikowej *Sost\_Suma*. Z przedstawionych danych wynika, że optymalnym poziomem wolframu w badanym siluminie pod względem sumarycznej standaryzowanej wartości *Sost\_Suma* jest przedział jego zawartości wynoszący 0,05-0,10%. W tabeli 35 przedstawiono wynik testu NIR post-hoc. Wykazują one wiele statystycznie istotnych różnic pomiędzy poszczególnymi grupami różniącymi się poziomem czynnika  $W_1$ .

**Tabela 35.** Wynik testu NIR post-hoc dla poszczególnych grup różniących się poziomem czynnika  $W_1$

Zmienna zależna: <i>Sost_Suma</i>									
Poziom czynnika $W_1$	1 (0,00%)	2 (0,05%)	3 (0,10%)	4 (0,15%)	5 (0,20%)	6 (0,25%)	7 (0,30%)	8 (0,40%)	9 (0,50%)
1 (0,00%)	p =	<b>0,0084</b>	<b>0,0111</b>	0,5650	0,1752	<b>0,0047</b>	0,6263	0,2005	<b>0,0070</b>
2 (0,05%)	<b>0,0084</b>	p =	0,5127	0,1213	0,1559	<b>0,0001</b>	0,1063	<b>0,0037</b>	<b>0,0003</b>
3 (0,10%)	<b>0,0111</b>	0,5127	p =	0,2552	0,3476	<b>0,0001</b>	0,2248	<b>0,0067</b>	<b>0,0005</b>
4 (0,15%)	0,5650	0,1213	0,2552	p =	0,7099	<b>0,0112</b>	0,9473	0,1671	<b>0,0066</b>
5 (0,20%)	0,1752	0,1559	0,3476	0,7099	p =	<b>0,0010</b>	0,6540	<b>0,0498</b>	<b>0,0022</b>
6 (0,25%)	<b>0,0047</b>	<b>0,0001</b>	<b>0,0001</b>	<b>0,0112</b>	<b>0,0010</b>	p =	<b>0,0134</b>	0,2412	0,2622
7 (0,30%)	0,6263	0,1063	0,2248	0,9473	0,6540	<b>0,0134</b>	p =	0,1881	<b>0,0075</b>
8 (0,40%)	0,2005	<b>0,0037</b>	<b>0,0067</b>	0,1671	<b>0,0498</b>	0,2412	0,1881	p =	0,0633
9 (0,50%)	<b>0,0070</b>	<b>0,0003</b>	<b>0,0005</b>	<b>0,0066</b>	<b>0,0022</b>	0,2622	<b>0,0075</b>	0,0633	p =



**Rys. 70.** Oszacowania wybranych charakterystyk statystyki opisowej wartości zmiennej zależnej Sost\_Suma dla czynnika W\_1 [202]

Analizując uzyskane wyniki związane z wpływem czynników Cr\_1, Mo\_1, V\_1 i W\_1 na badane własności siluminu ujęte w zmiennej Sost\_Suma wynika, że:

- na łącznie ujęte właściwości mechaniczne Sost\_Suma badanego siluminu najkorzystniej wpływa zawartość od 0,05 do 0,10% badanych dodatków wysokotopliwych Cr, Mo, V i W,
- ze względu na możliwość różnego oddziaływania zawartości dodatków wysokotopliwych na poszczególne właściwości siluminu wskazane jest przeprowadzenie oceny statystycznej wpływu zmiennych niezależnych, czyli czynników Cr\_1, Mo\_1, V\_1 i W\_1 na standaryzowane zmienne zależne Sost\_Rm; Sost\_Rp0,2; Sost\_A oraz Sost\_HB.



## 6.4. Analiza wpływu czynników Cr\_1, Mo\_1, V\_1 i W\_1 na standaryzowane zmienne zależne Sost\_Rm; Sost\_Rp0,2; Sost\_A oraz Sost\_HB

W tym rozdziale przedstawiono wyniki oceny statystycznej wpływu poziomu zmiennych niezależnych, czyli czynników Cr\_1, Mo\_1, V\_1 oraz W\_1 na standaryzowane zmienne zależne, takie jak: Sost\_Rm; Sost\_Rp0,2; Sost\_A oraz Sost\_HB. Głównym celem przeprowadzonej analizy statystycznej było wykazanie istotności wpływu wprowadzanych do siluminu dodatków wysoko-temperaturowych Cr, Mo, V i W na jego podstawowe właściwości mechaniczne oraz dokonanie optymalizacji zawartości tych dodatków w siluminie w kierunku uzyskania maksymalnych wartości Rm; Rp0,2; A oraz HB. Analizy wpływu poszczególnych czynników na standaryzowane zmienne Sost\_Rm; Sost\_Rp0,2; Sost\_A oraz Sost\_HB przeprowadzono analogicznie, jak miało to miejsce w przedstawionej w rozdziałach 5.3.1-5.3.5 analizie wpływu czynników na zmienną S\_Suma.

### 6.4.1. Analiza wpływu czynników Cr\_1, Mo\_1, V\_1 i W\_1 w siluminie na Sost\_Rm

W tabeli 36 przedstawiono wyniki oceny statystycznej wpływu czynników Cr\_1, Mo\_1, V\_1 i W\_1, czyli zawartości chromu, molibdenu, wanadu i wolframu w siluminie na zmienną zależną Sost\_Rm.

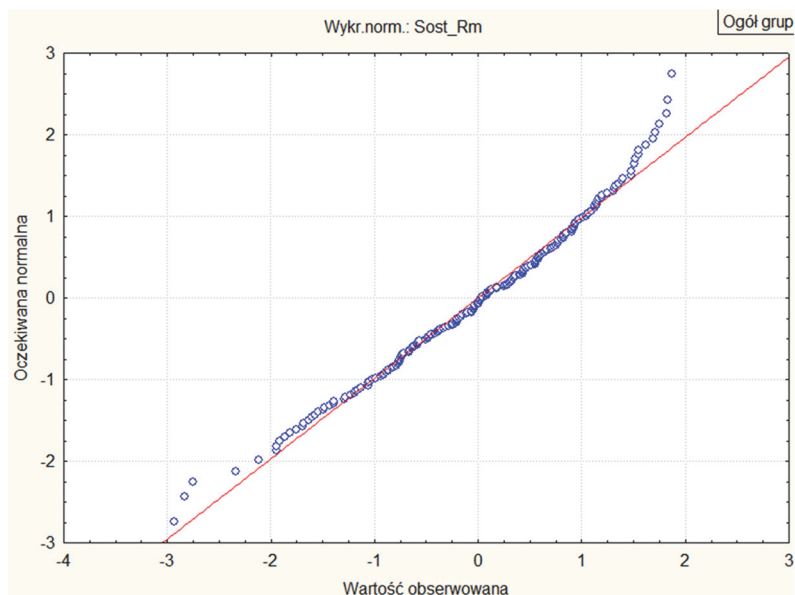
**Tabela 36.** Wyniki oceny statystycznej wpływu czynników Cr\_1, Mo\_1, V\_1 i W\_1 w siluminie na Sost\_Rm

ANOVA efektów głównych; Zmienna zależna: Sost_Rm					
Czynnik	SS	St. Swobody	MS	F	p
Wyraz wolny	0,0617	1	0,0617	0,0886	<b>0,7663</b>
Cr_1	10,0355	8	1,2544	1,8022	<b>0,0790</b>
Mo_1	13,1120	8	1,6390	2,3547	<b>0,0196</b>
V_1	24,9697	8	3,1212	4,4842	<b>0,0001</b>
W_1	11,9184	8	1,4898	2,1404	<b>0,0341</b>
Błąd	129,4655	186	0,6961		
Test Bartletta sprawdzający jednorodność wariancji					
Bartlett Chi-kw. = 31,67; p = 0,0563					

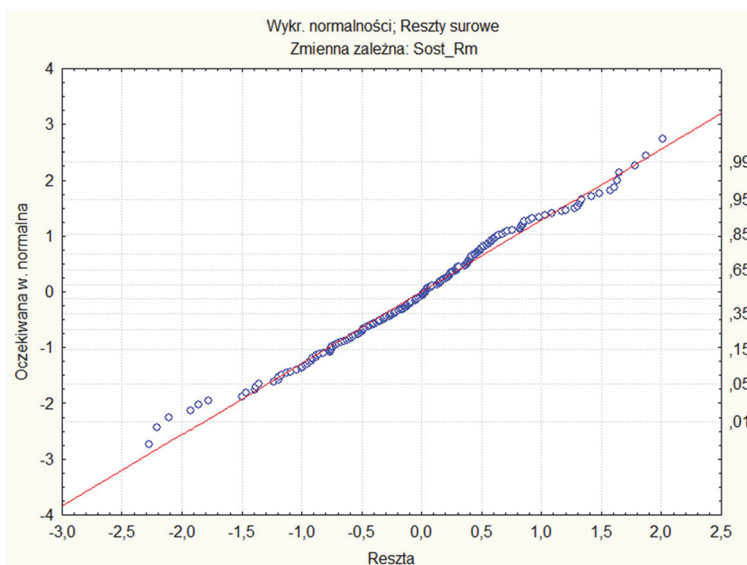
Wartość testu Bartletta, wynosząca  $p = 0,056$ , wskazuje, że badane grupy pod względem wariancji dla zmiennej Sost\_Rm są jednorodne i można prowadzić dalszą analizę. Wyniki testu ANOVA dla efektów głównych wskazują, że wartości średnie Sost\_Rm dla badanych czynników Mo\_1, V\_1 i W\_1 różnią się statystycznie istotnie ( $p$  wynosi odpowiednio: 0,0196; 0,0001; 0,0341). Tak więc wymienione zmienne wejściowe (Mo, V i W), przekodowane na czynniki, wpływają istotnie na zmienną wynikową (Sost\_Rm).

Wyniki testu ANOVA wskazują jednak, że oddziaływanie chromu na Rm jest statycznie nieistotne dla przyjętego progu istotności  $p < 0,05$ , ale jest bardzo bliskie tego poziomu, gdyż wynosi  $p = 0,079$ . Należy więc zachować ostrożność

we wnioskowaniu w zakresie wpływu zawartości chromu w badanym siluminie na uzyskiwane wartości  $R_m$ . Na rysunkach 71 i 72 przedstawiono odpowiednio zgodność rozkładu badanej cechy wynikowej  $Sost\_R_m$  oraz reszt z rozkładem normalnym. Uzyskane wyniki świadczą o wystarczająco dobrym dopasowaniu badanej cechy wynikowej i reszt do rozkładu normalnego.



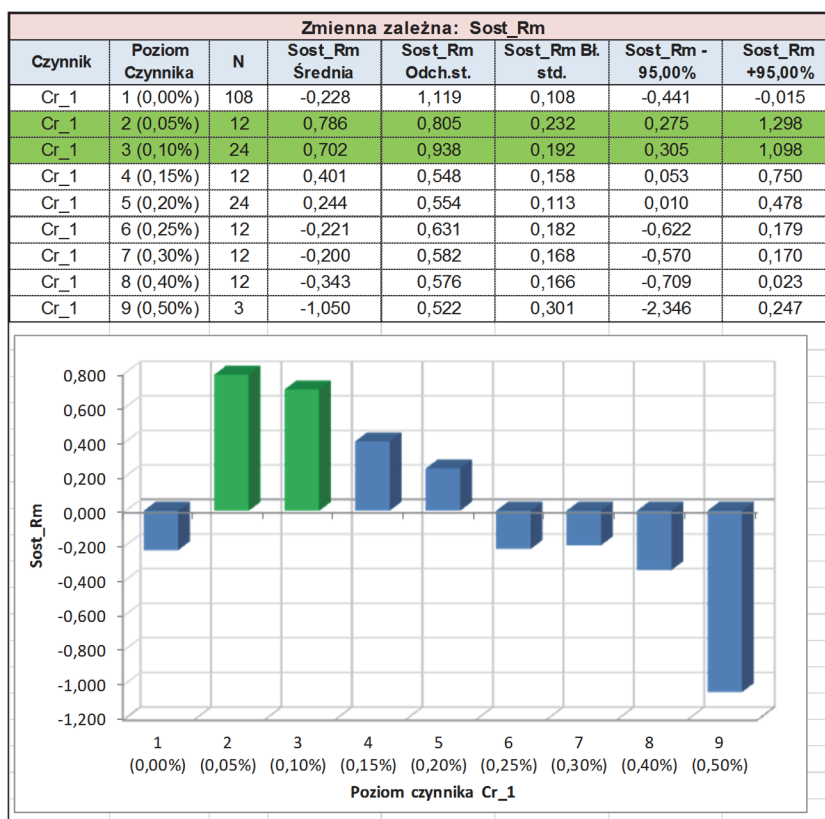
**Rys. 71.** Sprawdzenie zgodności rozkładu badanej cechy wynikowej ( $Sost\_R_m$ ) z rozkładem normalnym



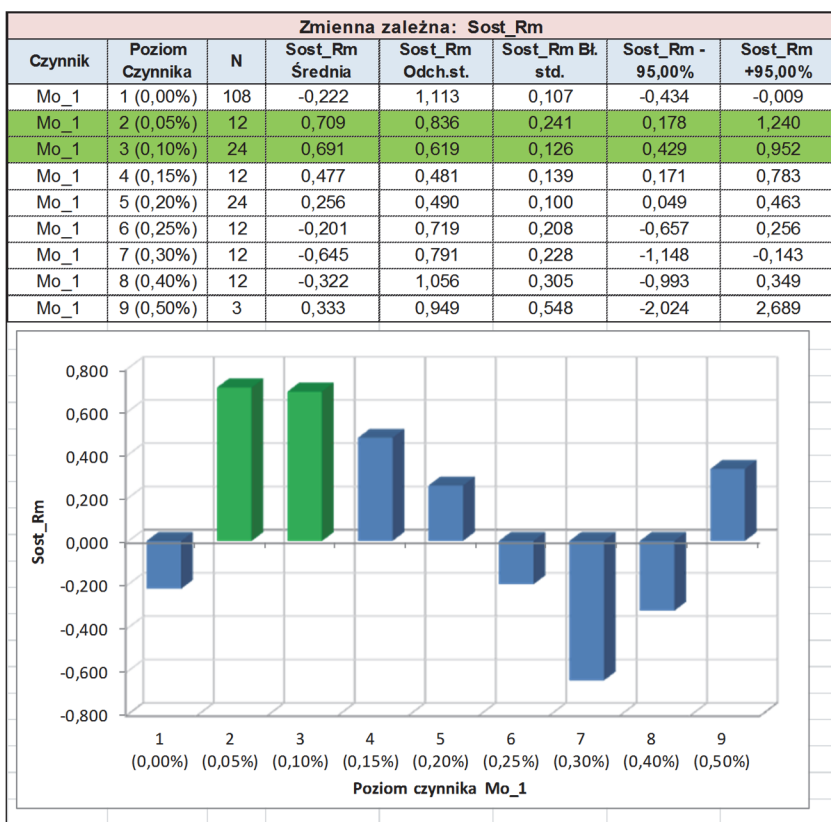
**Rys. 72.** Sprawdzenie zgodności rozkładu reszt zmiennej  $Sost\_R_m$  z rozkładem normalnym

W celu określenia optymalnego poziomu (zawartość w siluminie) badanych czynników dokonano oszacowania średnich wartości zmiennej zależnej Sost\_R<sub>m</sub> dla każdego z badanym poziomów jednego z czterech czynników Cr\_1, Mo\_1, V\_1 i W\_1 oraz przeprowadzono testy NIR post-hoc.

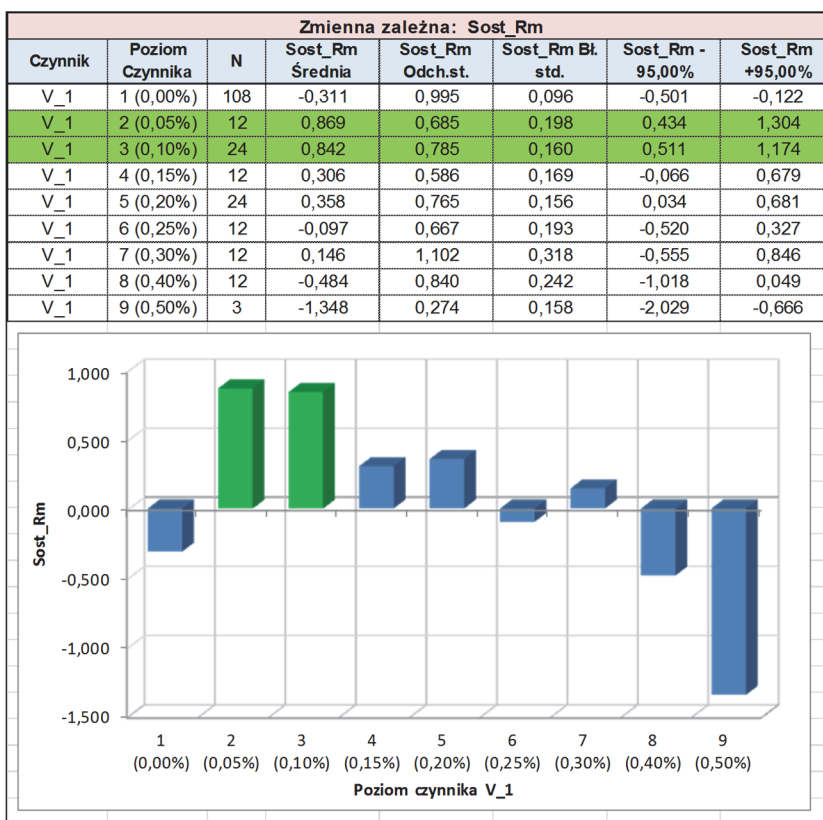
Na rysunkach 73-76 przedstawiono wyniki oceny statystycznej wpływu odpowiednio czynników Cr\_1, Mo\_1, V\_1 i W\_1 czyli zawartości Cr, Mo, V i W w siluminie na zmienną zależną Sost\_R<sub>m</sub>. Wyniki testów NIR post-hoc dla analizowanej zmiennej Sost\_R<sub>m</sub> pozwoliły wykazać wiele statystycznie istotnych różnic pomiędzy poszczególnymi grupami różniącymi się poziomem czynników Cr\_1, Mo\_1, V\_1 i W\_1.



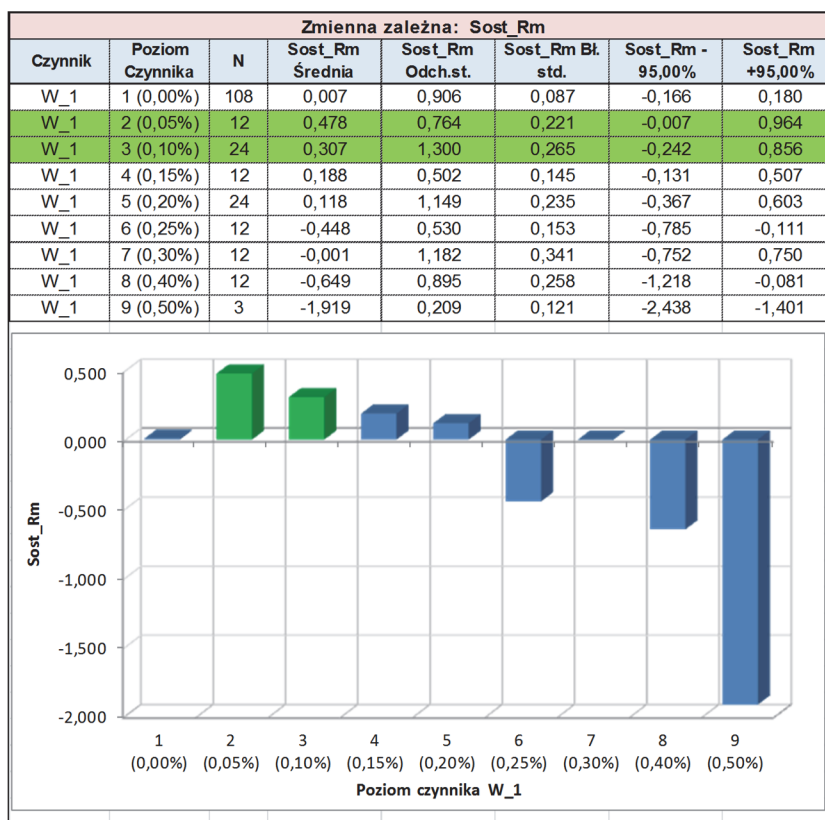
**Rys. 73.** Oszacowania wybranych charakterystyk statystyki opisowej wartości zmiennej zależnej (Sost\_R<sub>m</sub>) dla czynnika Cr\_1



**Rys. 74.** Oszacowania wybranych charakterystyk statystyki opisowej wartości zmiennej zależnej (Sost\_Rm) dla czynnika Mo\_1



**Rys. 75.** Oszacowania wybranych charakterystyk statystyki opisowej wartości zmiennej zależnej (Sost\_Rm) dla czynnika V\_1



**Rys. 76.** Oszacowania wybranych charakterystyk statystyki opisowej wartości zmiennej zależnej (Sost\_Rm) dla czynnika W\_1

Z przedstawionych danych wynika, że wszystkie analizowane dodatki wysokotopliwe mogą zwiększyć wytrzymałość na rozciąganie  $R_m$  badanego siluminu. Dla uzyskania wysokiej wartości  $R_m$  badanego siluminu optymalna zawartość każdego z dodatków wysokotopliwych powinna mieścić się w przedziale 0,05-0,10%. Największy wpływ na zwiększenie  $R_m$  ma dodatek wanadu. Dla wanadu wprowadzonego do siluminu w ilości 0,05% uzyskano wartość standaryzowaną zmiennej Sost\_Rm wynoszącą 0,87 co po przeliczeniu na jednostki rzeczywiste daje 277 MPa.

#### 6.4.2. Analiza wpływu czynników $Cr\_1$ , $Mo\_1$ , $V\_1$ i $W\_1$ w siluminie na $Sost\_R_{p0,2}$

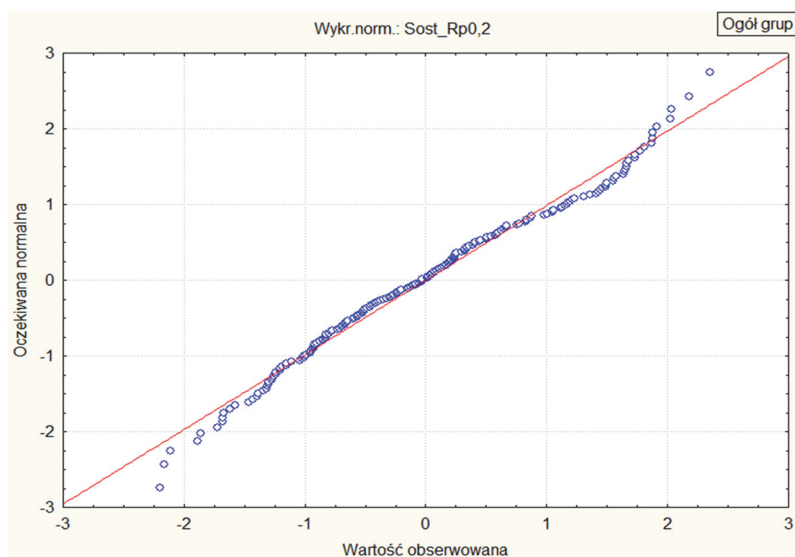
W tabeli 37 przedstawiono wyniki oceny statystycznej wpływu czynników  $Cr\_1$ ,  $Mo\_1$ ,  $V\_1$  i  $W\_1$ , czyli zawartości chromu, molibdenu, wanadu i wolframu w siluminie na zmienną zależną  $Sost\_R_{p0,2}$ .

**Tabela 37.** Wyniki oceny statystycznej wpływu czynników  $Cr\_1$ ,  $Mo\_1$ ,  $V\_1$  i  $W\_1$  w siluminie na  $Sost\_R_{p0,2}$  [203]

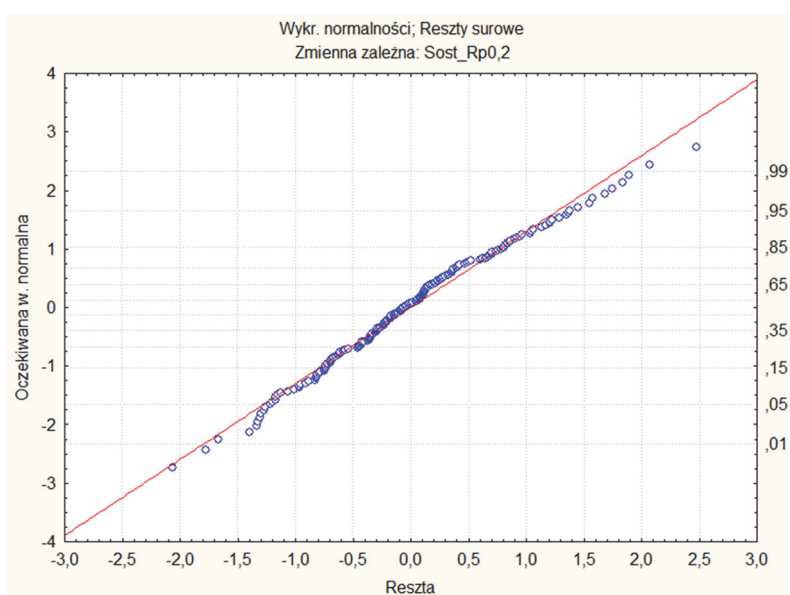
ANOVA efektów głównych; Zmienna zależna: $Sost\_R_{p0,2}$					
Czynnik	SS	St. Swobody	MS	F	p
Wyraz wolny	5,8474	1	5,8474	8,6349	0,0037
$Cr\_1$	32,9493	8	4,1187	6,0821	<0,0001
$Mo\_1$	11,1093	8	1,3887	2,0507	0,0428
$V\_1$	30,5577	8	3,8197	5,6406	<0,0001
$W\_1$	14,9598	8	1,8700	2,7614	0,0066
Błąd	125,9548	186	0,6772		
Test Bartletta sprawdzający jednorodność wariancji					
Bartlett Chi-kw. = 13,88; p = 0,084					

Uzyskana wysoka wartość testu Bartletta ( $p = 0,084$ ) pozwała stwierdzić, że badane wariancje są jednorodne i można prowadzić dalszą analizę. Wyniki testu ANOVA dla efektów głównych wskazują, że wartości średnie  $Sost\_R_{p0,2}$  we wszystkich grupach, czyli dla wszystkich poziomów badanych czynników  $Cr\_1$ ,  $Mo\_1$ ,  $V\_1$  i  $W\_1$ , różnią się statystycznie istotnie,  $p$  wynosi odpowiednio: < 0,0001; 0,0428, < 0,0001; 0,0066. Tak więc wszystkie badane zmienne wejściowe, czyli zawartość w siluminie Cr, Mo, V i W, przekodowane na czynniki wpływają istotnie na zmienną wynikową  $Sost\_R_{p0,2}$ .

Przedstawione na rysunkach 77 i 78 – odpowiednio zgodność rozkładu badanej cechy wynikowej  $Sost\_R_m$  oraz reszt z rozkładem normalnym – świadczą o wystarczająco dobrym dopasowaniu badanej cechy wynikowej i reszt do rozkładu normalnego.



**Rys. 77.** Sprawdzenie zgodności rozkładu badanej cechy wynikowej zmiennej  $Sost\_Rp_{0,2}$  z rozkładem normalnym [203]

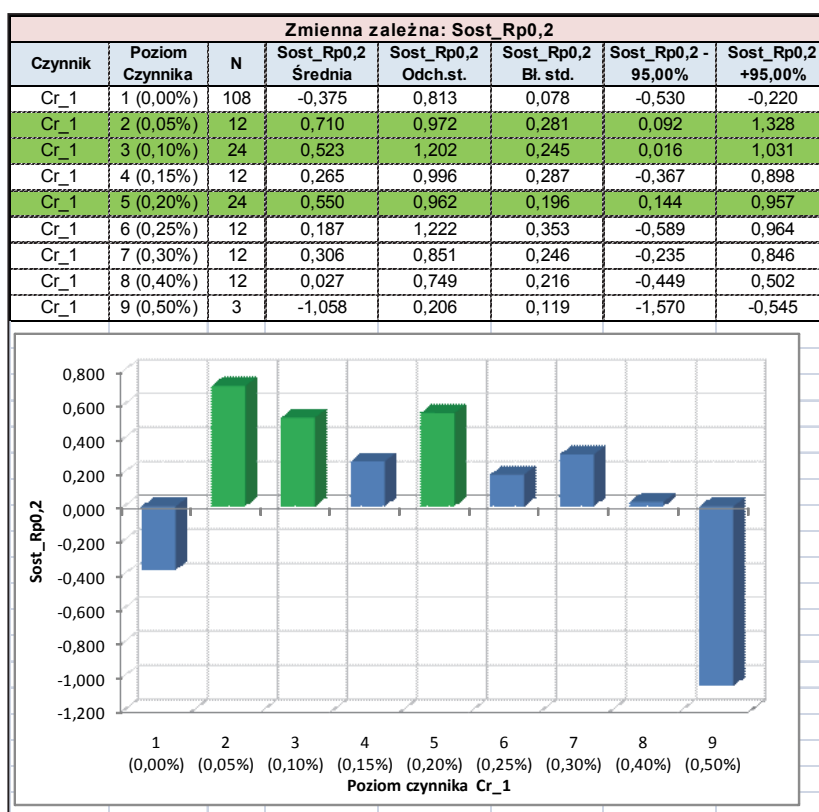


**Rys. 78.** Sprawdzenie zgodności rozkładu reszt zmiennej  $Sost\_Rp_{0,2}$  z rozkładem normalnym [203]

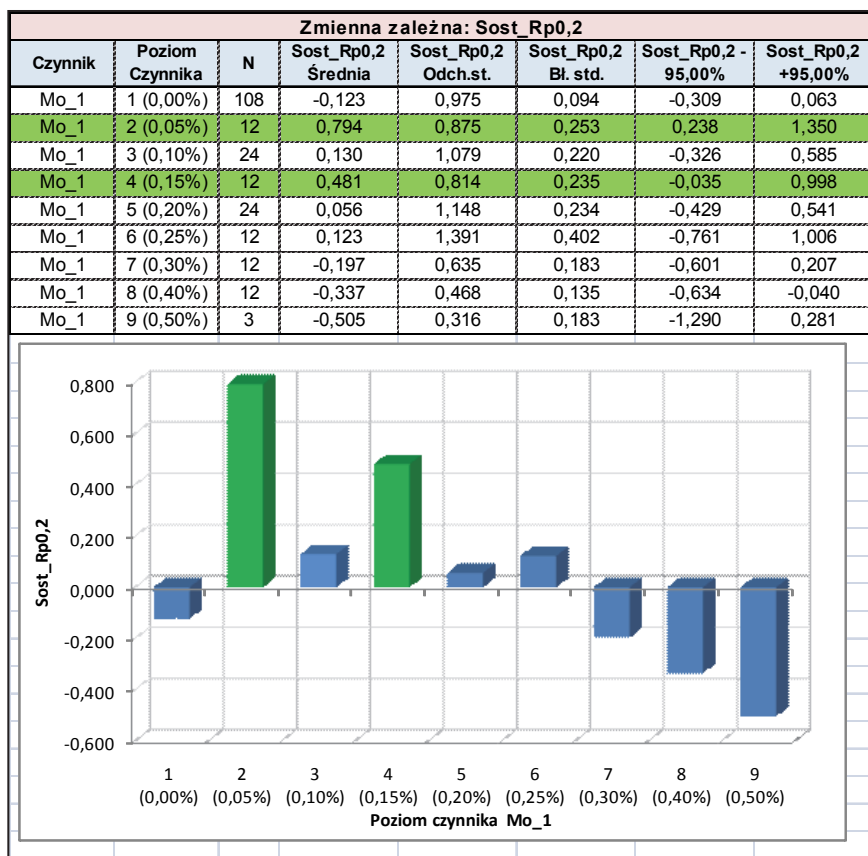


Chcąc określić optymalny poziom (zawartość) badanego czynnika dokonano oszacowania średnich wartości zmiennej zależnej ( $Sost\_Rp_{0,2}$ ) dla każdego z badanych poziomów jednego z czterech czynników ( $Cr\_1$ ,  $Mo\_1$ ,  $V\_1$  i  $W\_1$ ) oraz przeprowadzono testy NIR post-hoc.

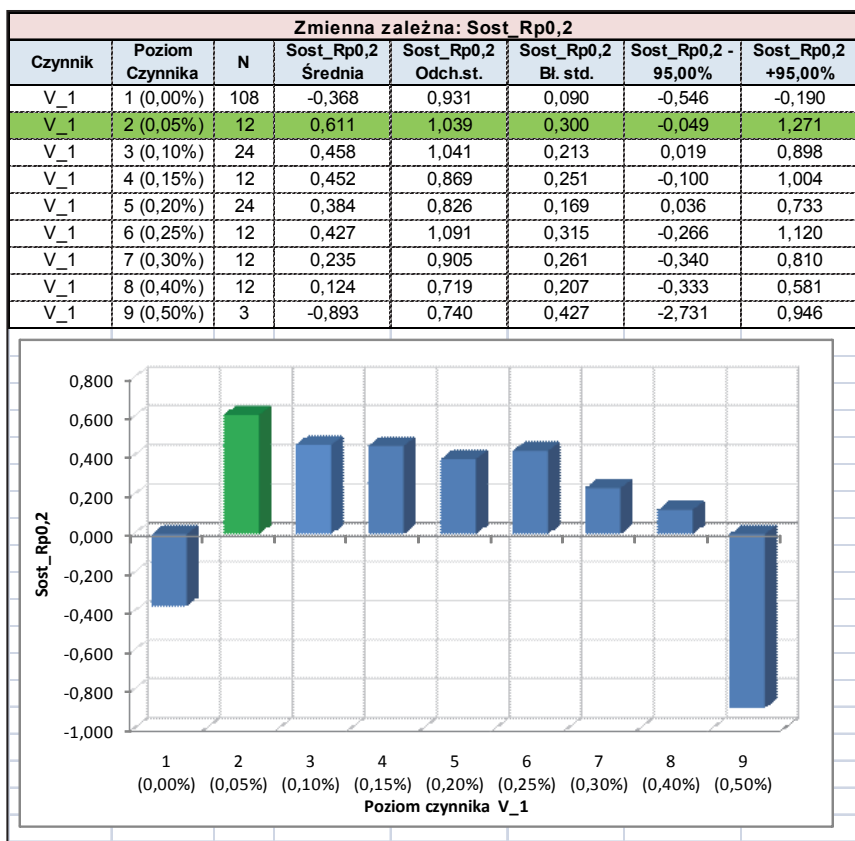
Na rysunkach 79-82 przedstawiono wyniki oceny statystycznej wpływu odpowiednio czynników  $Cr\_1$ ,  $Mo\_1$ ,  $V\_1$  i  $W\_1$  czyli zawartości  $Cr$ ,  $Mo$ ,  $V$  i  $W$  w siluminie na zmienną zależną  $Sost\_Rp_{0,2}$ . Wyniki testów NIR post-hoc dla analizowanej zmiennej  $Sost\_Rp_{0,2}$  pozwoliły wykazać wiele statystycznie istotnych różnic pomiędzy poszczególnymi grupami różniącymi się poziomem czynników  $Cr\_1$ ,  $Mo\_1$ ,  $V\_1$  i  $W\_1$ .



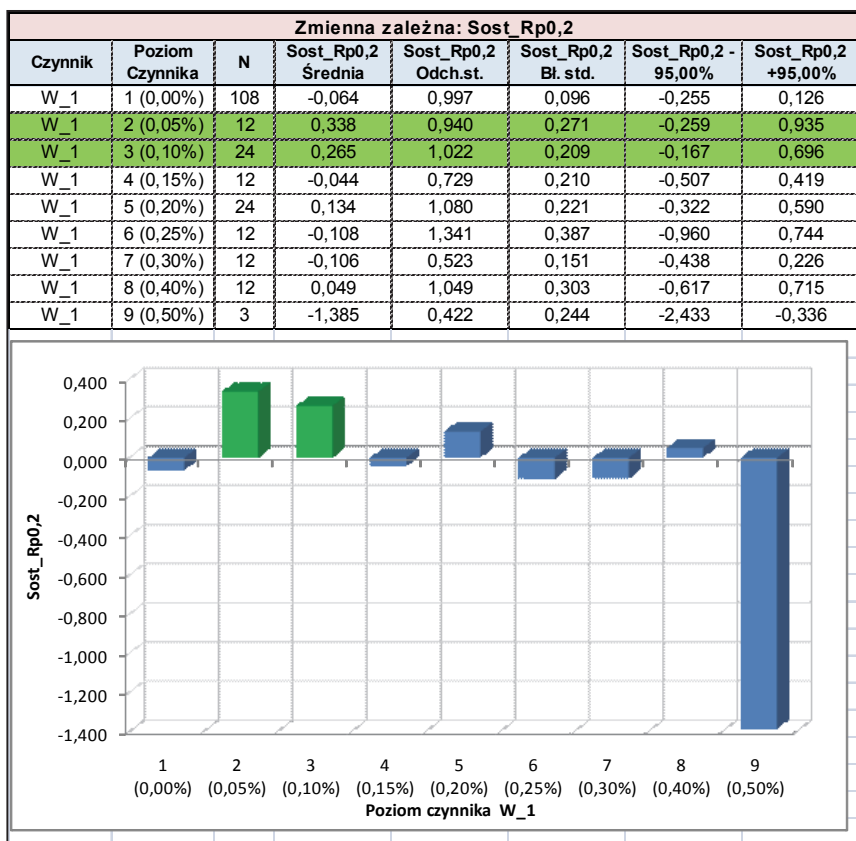
**Rys. 79.** Oszacowania wybranych charakterystyk statystyki opisowej wartości zmiennej zależnej  $Sost\_Rp_{0,2}$  dla czynnika  $Cr\_1$  [203]



**Rys. 80.** Oszacowania wybranych charakterystyk statystyki opisowej wartości zmiennej zależnej Sost\_Rp0,2 dla czynnika Mo\_1 [203]



**Rys. 81.** Oszacowania wybranych charakterystyk statystyki opisowej wartości zmiennej zależnej Sost\_Rp0,2 dla czynnika V\_1 [203]



**Rys. 82.** Oszacowania wybranych charakterystyk statystyki opisowej wartości zmiennej zależnej Sost\_Rp0,2 dla czynnika W\_1 [203]

Z danych zawartych w tym rozdziale wynika, że każdy analizowany dodatek wysokotopliwy wprowadzony do siluminu w odpowiedniej ilości może spowodować podwyższenie umownej granicy plastyczności  $R_{p0,2}$  stopu, a optymalna zawartość każdego badanego dodatku wysokotopliwego, ze względu na uzyskanie najwyższej wartości  $R_{p0,2}$  wynosi 0,05%. Dla optymalnej zawartości każdego z dodatków wysokotopliwych, wynoszącej 0,05%, największy pozytywny wpływ na poziom  $R_{p0,2}$  wykazuje molibden, wartość standaryzowana Sost\_Rp0,2 wynosi wówczas 0,79 co daje w przeliczeniu na jednostki rzeczywiste 129 MPa.

#### 6.4.3. Analiza wpływu czynników Cr\_1, Mo\_1, V\_1 i W\_1 w siluminie na Sost\_A

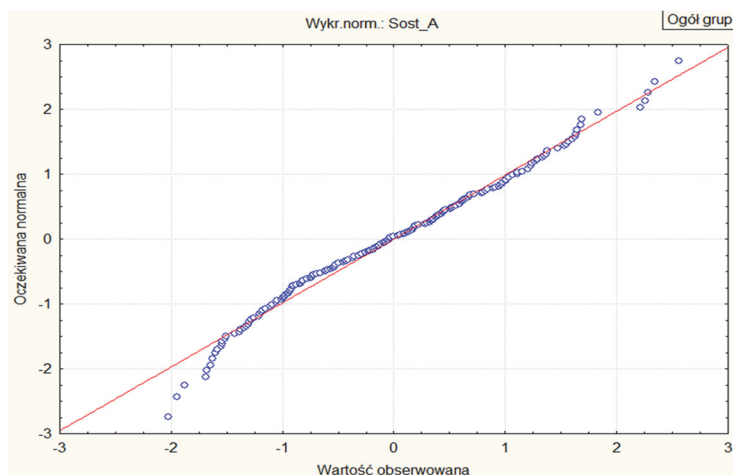
W tabeli 38 przedstawiono wyniki oceny statystycznej wpływu czynników Cr\_1, Mo\_1, V\_1 i W\_1, czyli zawartości chromu, molibdenu, wanadu i wolframu w siluminie na zmienną zależną Sost\_A.

**Tabela 38.** Wyniki oceny statystycznej wpływu czynników Cr\_1, Mo\_1, V\_1 i W\_1 w siluminie na Sost\_A

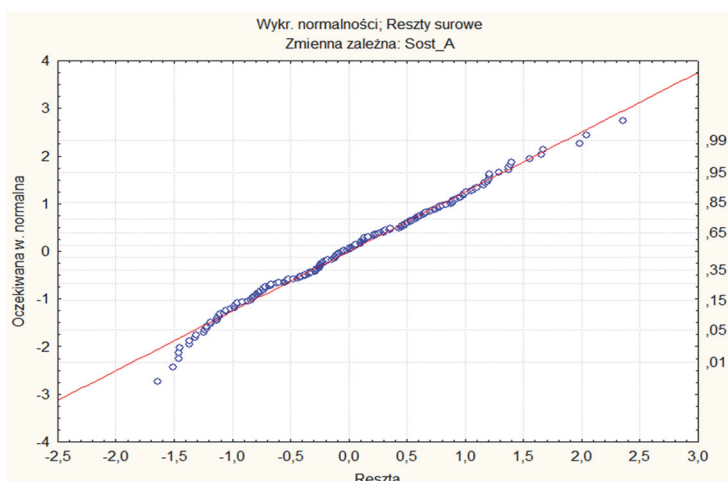
ANOVA efektów głównych; Zmienna zależna: Sost_A					
Czynnik	SS	St. Swobody	MS	F	p
Wyraz wolny	1,2545	1	1,2545	1,7187	0,1915
Cr_1	9,2626	8	1,1578	1,5863	0,1314
Mo_1	14,4429	8	1,8054	2,4734	0,0143
V_1	20,5288	8	2,5661	3,5157	0,0008
W_1	11,7600	8	1,4700	2,0140	0,0469
Błąd	135,7624	186	0,7299		
Test Bartletta sprawdzający jednorodność wariancji					
Bartlett Chi-kw. = 7,84; p = 0,448					

Poziom istotności testu Bartletta  $p = 0,448$  (tab. 39) pozwala stwierdzić, że badane wariancje są jednorodne i można prowadzić dalszą analizę. Wyniki testu ANOVA dla efektów głównych wskazują, że wartości średnie Sost\_A dla badanych czynników Mo\_1, V\_1 i W\_1 różnią się statystycznie istotnie ( $p$  odpowiednio: 0,0143; 0,0008, 0,0469). Tak więc badane zmienne wejściowe Mo, V i W, przekodowane na czynniki, wpływają istotnie na zmienną wynikową Sost\_A. Natomiast, podobnie jak to miało miejsce w przypadku zmiennej Sost\_R<sub>m</sub>, wyniki testu ANOVA wskazują, że oddziaływanie chromu na wydłużenie względne A jest statycznie nieistotne dla przyjętego progu istotności  $p < 0,05$ . Jest jednak stosunkowo bliskie tego poziomu, gdyż  $p = 0,1314$ . Należy więc zachować ostrożność we wnioskowaniu w zakresie wpływu zawartości chromu w badanym siluminie na uzyskiwane wartości wydłużenia A.

Zgodności rozkładu badanej cechy wynikowej Sost\_A oraz zgodności rozkładu reszt z rozkładem normalnym, przedstawione odpowiednio na rysunkach 83 i 84, świadczą o dobrym dopasowaniu badanej cechy wynikowej i reszt do rozkładu normalnego. Wyniki testu ANOVA mogą więc być wykorzystane w dalszych analizach.



**Rys. 83.** Sprawdzenie zgodności rozkładu badanej cechy wynikowej (Sost\_A) z rozkładem normalnym



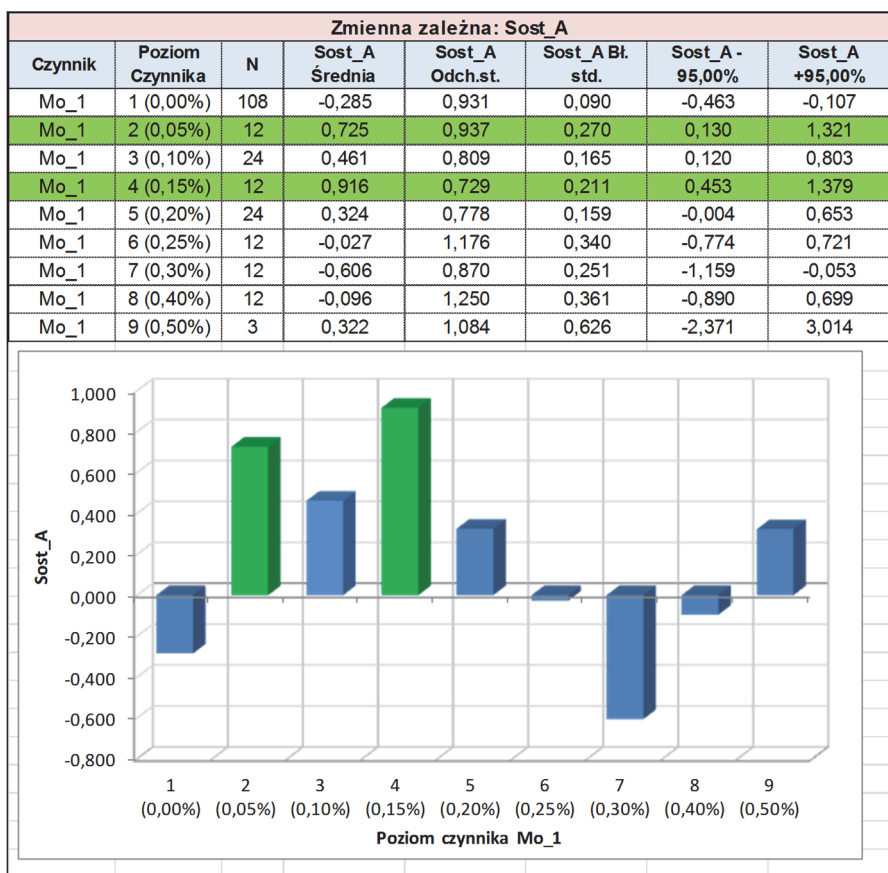
**Rys. 84.** Sprawdzenie zgodności rozkładu reszt zmiennej Sost\_A z rozkładem normalnym

Analizy te będą polegały na określeniu optymalnego poziomu badanego czynnika, czyli zawartości poszczególnych pierwiastków wysokotopliwych w siluminie dla uzyskania maksymalnej wartości standaryzowanej zmiennej Sost\_A. W tym celu dokonano oszacowania średnich wartości zmiennej zależnej Sost\_A dla każdego z badanych poziomów jednego z czterech czynników Cr\_1, Mo\_1, V\_1 i W\_1 oraz przeprowadzono testy NIR post-hoc.

Na rysunkach 85-88 przedstawiono wyniki oceny statystycznej wpływu odpowiednio czynników Cr\_1, Mo\_1, V\_1 i W\_1 czyli zawartości Cr, Mo, V i W w siluminie na zmienną zależną Sost\_A. Wyniki testów NIR post-hoc dla analizowanej zmiennej Sost\_A pozwoliły wykazać wiele statystycznie istotnych różnic pomiędzy poszczególnymi grupami różniącymi się poziomem czynników Cr\_1, Mo\_1, V\_1 i W\_1.

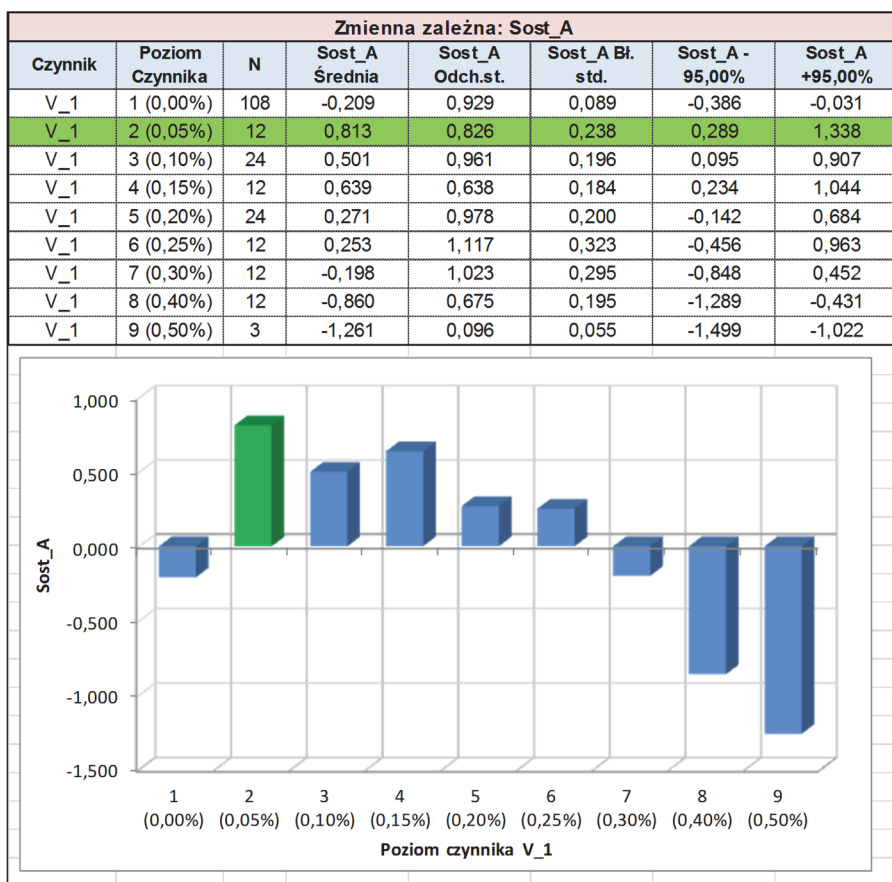


**Rys. 85.** Oszacowania wybranych charakterystyk statystyki opisowej wartości zmiennej zależnej (Sost\_A) dla czynnika Cr\_1

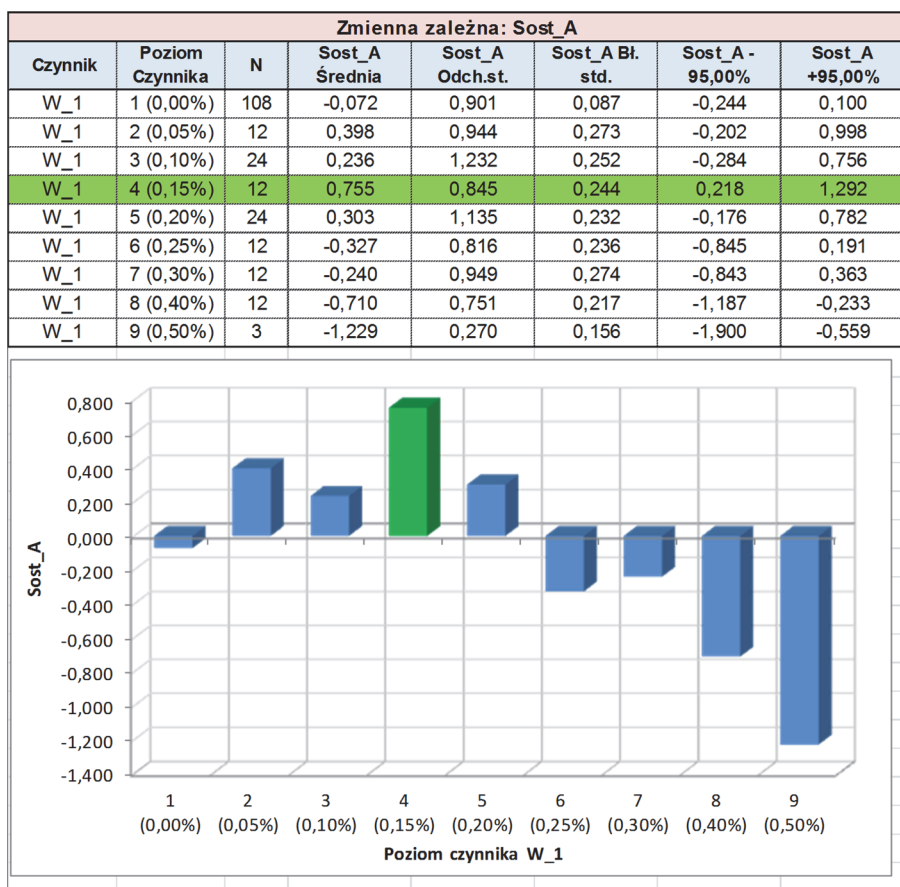


**Rys. 86.** Oszacowania wybranych charakterystyk statystyki opisowej wartości zmiennej zależnej (Sost\_A) dla czynnika Mo\_1





**Rys. 87.** Oszacowania wybranych charakterystyk statystyki opisowej wartości zmiennej zależnej (Sost\_A) dla czynnika V\_1



**Rys. 88.** Oszacowania wybranych charakterystyk statystyki opisowej wartości zmiennej zależnej (Sost\_A) dla czynnika W\_1

Z danych zawartych w niniejszym podrozdziale wynika, że każdy z badanych dodatków wysokotopliwych może spowodować zwiększenie wydłużenia względnego A siluminu. Dla uzyskania wysokiej wartości wydłużenia A badanego siluminu optymalna zawartość chromu powinna mieścić się w przedziale 0,05-0,15%, molibdenu powinna wynosić 0,05% lub 0,15%, a wanadu 0,05% i wolframu 0,15%. Największy wpływ na zwiększenie A ma dodatek molibdenu, który przy zawartości 0,15% w siluminie wynosi 0,92; co daje w przeliczeniu na jednostki rzeczywiste 5,3%.

#### 6.4.4. Analiza wpływu czynników *Cr\_1*, *Mo\_1*, *V\_1* i *W\_1* w siluminie na *Sost\_HB*

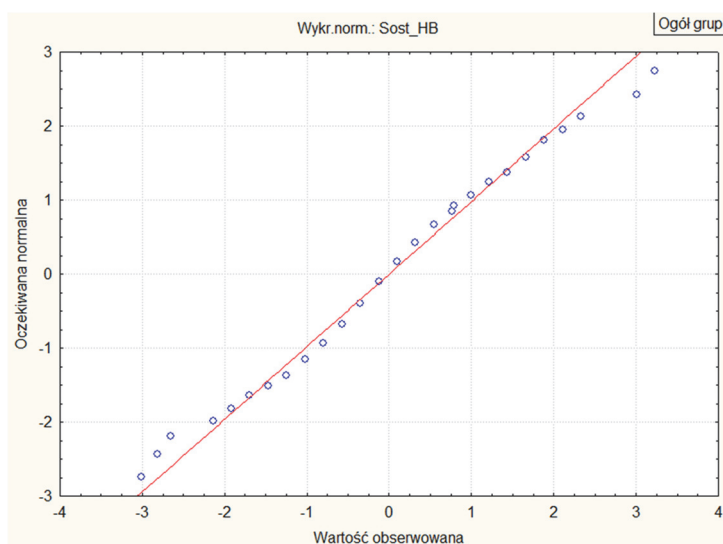
W tabeli 39 przedstawiono wyniki oceny statystycznej wpływu czynników *Cr\_1*, *Mo\_1*, *V\_1* i *W\_1*, czyli zawartości chromu, molibdenu, wanadu i wolframu w siluminie na zmienną zależną *Sost\_HB*.

**Tabela 39.** Wyniki oceny statystycznej wpływu czynników Cr\_1, Mo\_1, V\_1 i W\_1 w siluminie na Sost\_HB

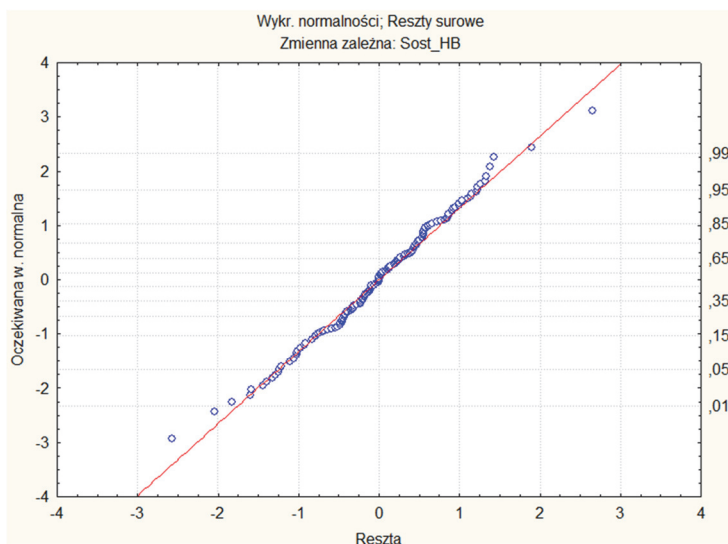
ANOVA efektów głównych; Zmienna zależna: Sost_HB					
Czynnik	SS	St. Swobody	MS	F	p
Wyraz wolny	18,5492	1	18,5492	28,8128	<0,0001
Cr_1	46,0099	8	5,7512	8,9335	<0,0001
Mo_1	16,6990	8	2,0874	3,2424	0,0018
V_1	15,8698	8	1,9837	3,0814	0,0028
W_1	11,2514	8	1,4064	2,1846	0,0304
Błąd	119,7434	186	0,6438		
Test Bartletta sprawdzający jednorodność wariancji					
Bartlett Chi-kw. = 14,58; p = 0,067					

Wykorzystany do sprawdzenia podstawowego założenia o jednorodności wariancji w obrębie wszystkich grup (poziomów badanych czynników) test Bartletta wykazał poziom istotności  $p = 0,067$ . Świadczy to o jednorodności badanych wariancji, co umożliwia prowadzenia dalszych analiz. Wyniki testu ANOVA dla efektów głównych wskazują, że wartości średnie Sost\_HB we wszystkich grupach dla wszystkich poziomów badanych czynników Cr\_1, Mo\_1, V\_1 i W\_1 różnią się statystycznie istotnie,  $p$  wynosi odpowiednio: < 0,0001; 0,0018, 0,0028; 0,0304. W związku z powyższym wszystkie badane zmienne wejściowe (Cr, Mo, V i W) przekodowane na czynniki wpływają istotnie na zmienną wynikową Sost\_HB.

Uzyskane zgodności rozkładu badanej cechy wynikowej Sost\_HB z rozkładem normalnym oraz zgodności rozkładu reszt z rozkładem normalnym przedstawiono odpowiednio na rysunkach 89 i 90. Uzyskane wyniki świadczą o wystarczającym dopasowaniu badanej cechy wynikowej i reszt do rozkładu normalnego.

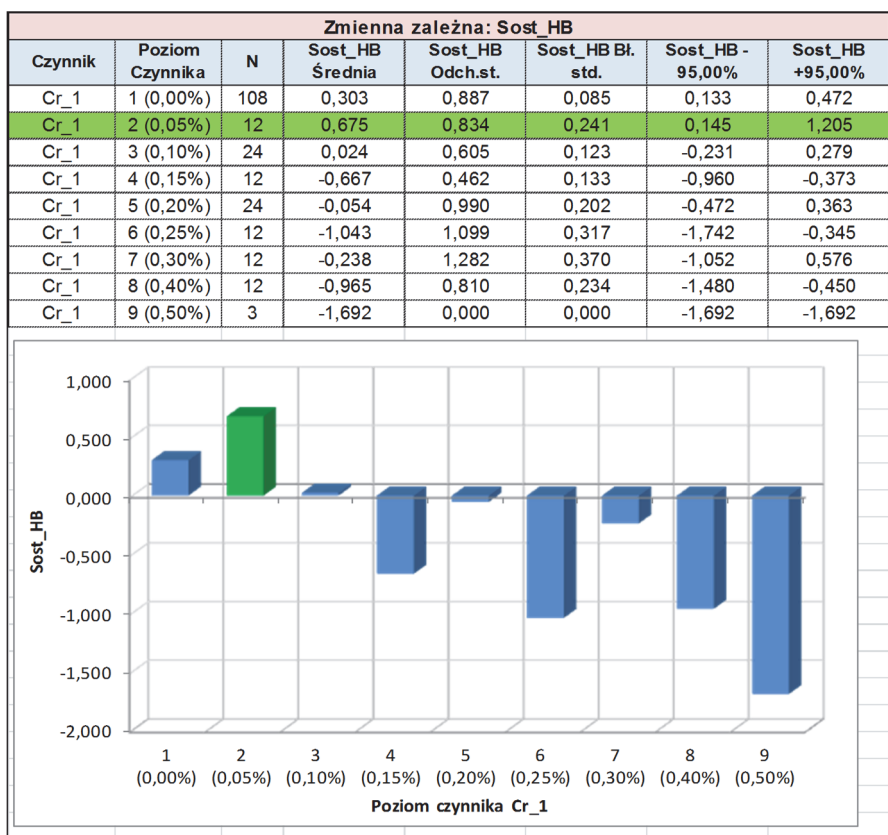


**Rys. 89.** Sprawdzenie zgodności rozkładu badanej cechy wynikowej (Sost\_HB) z rozkładem normalnym

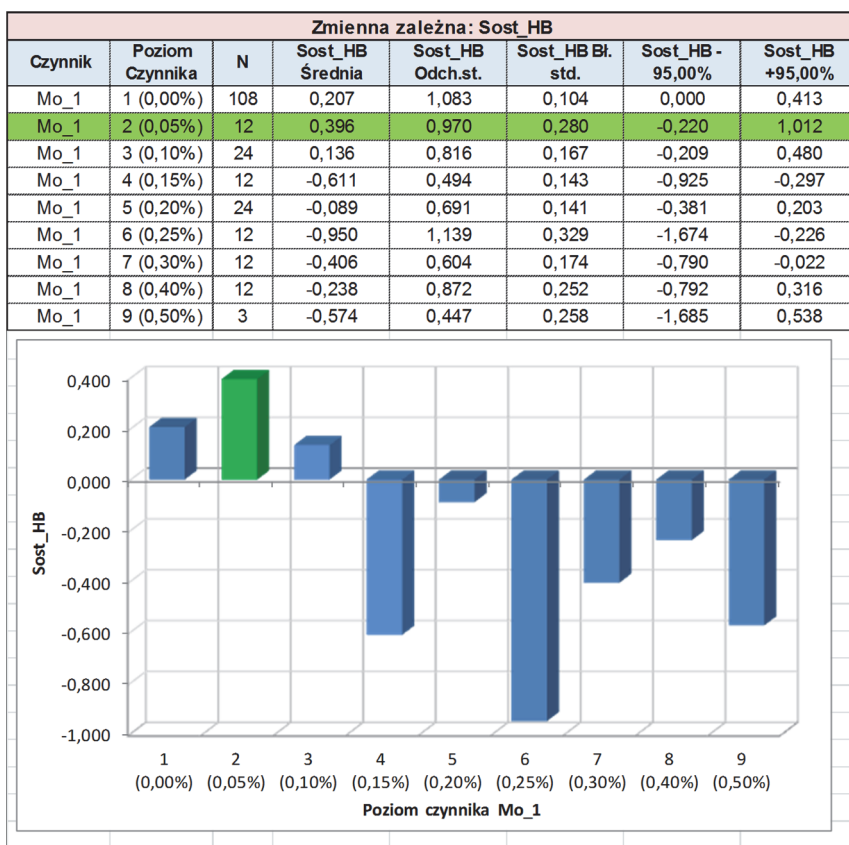


**Rys. 90.** Sprawdzenie zgodności rozkładu reszt zmiennej Sost\_HB z rozkładem normalnym

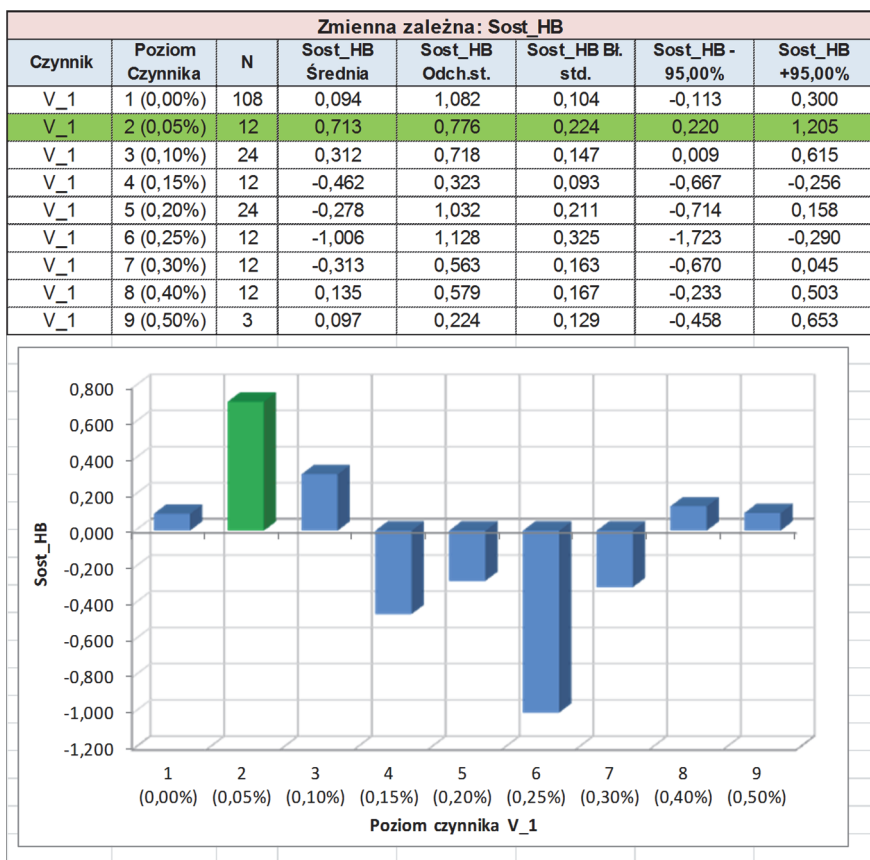
Chcąc określić optymalny poziom (stężenie) badanego czynnika dokonano oszacowania średnich wartości zmiennej zależnej Sost\_HB dla każdego z badanym poziomów jednego z czterech czynników Cr\_1, Mo\_1, V\_1 i W\_1 oraz przeprowadzono testy NIR post-hoc. Na rysunkach 91-94 przedstawiono wyniki oceny statystycznej wpływu odpowiednio czynników Cr\_1, Mo\_1, V\_1 i W\_1 czyli zawartości Cr, Mo, V i W w siluminie na zmienną zależną Sost\_HB. Wyniki testów NIR post-hoc dla analizowanej zmiennej Sost\_HB pozwoliły wykazać wiele statystycznie istotnych różnic pomiędzy poszczególnymi grupami różniącymi się poziomem czynników Cr\_1, Mo\_1, V\_1 i W\_1.



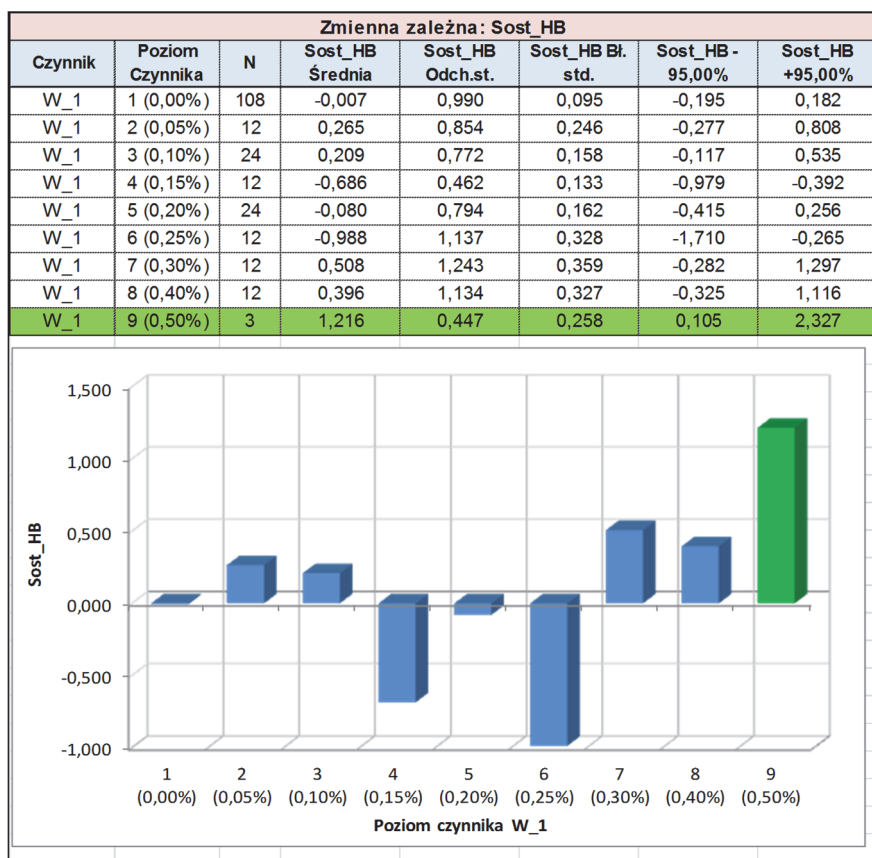
**Rys. 91.** Oszacowania wybranych charakterystyk statystyki opisowej wartości zmiennej zależnej (Sost\_HB) dla czynnika Cr\_1



**Rys. 92.** Oszacowania wybranych charakterystyk statystyki opisowej wartości zmiennej zależnej (Sost\_HB) dla czynnika Mo\_1



**Rys. 93.** Oszacowania wybranych charakterystyk statystyki opisowej wartości zmiennej zależnej (Sost\_HB) dla czynnika V\_1



**Rys. 94.** Oszacowania wybranych charakterystyk statystyki opisowej wartości zmiennej zależnej (Sost\_HB) dla czynnika W\_1

Z przedstawionych danych wynika, że każdy z badanych dodatków wysokotopliwych może spowodować zwiększenie twardości HB badanego siluminu. Dla uzyskania wysokiej wartości twardości HB badanego siluminu optymalna zawartość chromu, molibdenu i wanadu powinna wynosić ok. 0,05%, a wolframu ok. 0,5%. Największy wpływ na zwiększenie twardości HB ma dodatek wolframu zastosowany w ilości 0,5%. Wartość standaryzowanej zmiennej Sost\_HB wynosi wówczas 1,22; co w przeliczeniu na wartości rzeczywiste daje wynik 119 HB. Wyniki oceny statystycznej woływu poziomu czynników Cr\_1, Mo\_1 i W\_1 na Rm, A i HB częściowoprezentowano w pracy [204].



## 7. Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały trójetapowy proces krystalizacji siluminu wyjściowego gatunku EN AC-4600 w formie skorupowej. Pierwszym etapem zachodzącym w najwyższej temperaturze jest krystalizacja dendrytów roztworu stałego  $\alpha(\text{Al})$ . Po uzyskaniu spójności sieci dendrytycznej następuje krystalizacja eutektyk potrójnej i poczwórnej. W eutektyce potrójnej oprócz roztworów stałych  $\alpha(\text{Al})$  i  $\beta(\text{Si})$  występuje faza międzymetaliczna  $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$  o morfologii szkieletowej. Na powstającą z resztek cieczy eutektykę poczwórną składają się roztwory  $\alpha(\text{Al})$  i  $\beta(\text{Si})$ , faza międzymetaliczna  $\text{Al}_2\text{Cu}$  oraz kolejna faza międzymetaliczna, której skład chemiczny jest uzależniony od zróżnicowanej, w wyniku mikrosegregacji, zawartości pierwiastków w różnych obszarach występowania cieczy resztkowej. Może być to faza  $\text{Mg}_2\text{Si}$  lub fazy krystalizujące w układach Al-Cu-Ni, Al-Fe-Mn-Si i Al-Cu-Mg-Si. Stwierdzono również wydzielanie się z cieczy resztkowej drobnych wydzielen ołowiu.

Pojedyncze wprowadzenie do siluminu wyjściowego dodatków w ilości nie przekraczającej 0,1% Cr, 0,4% Mo lub W oraz 0,5% V nie powoduje powstania na krzywych ATD nowych efektów cieplnych oraz nowych faz w mikrostrukturze siluminu. W tym zakresie zawartości dodatki wysokotopliwe przylgają się do faz siluminu wyjściowego. W głównej mierze są to występujące w obu eutektykach fazy międzymetaliczne bogate w żelazo, które po wprowadzeniu dodatków wysokotopliwych przyjmują postać  $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{M})_3\text{Si}_2$ , gdzie M oznacza dowolny dodatek wysokotopliwy lub dowolną kombinację dodatków tego typu.

Pojedyncze wprowadzenie do siluminu chromu w ilości 0,2% oraz molibdenu lub wolframu w ilości 0,4% doprowadza do pierwotnej, przeddendrytycznej krystalizacji fazy  $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{M})_3\text{Si}_2$ . Wanad w badanym zakresie zawartości nie spowodował przeddendrytycznej krystalizacji tej fazy. Ilość i wielkość wydzielen tej fazy wzrasta wraz ze zwiększeniem zawartości dodatków wysokotopliwych w siluminie. Krystalizacja tych intermetalików powoduje zubożenie pozostałej cieczy w pierwiastki wysokotopliwe. Stosunkowo duża ilość pierwotnej fazy  $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{M})_3\text{Si}_2$  powoduje zubożenie cieczy w dodatki wysokotopliwe, prowadzące do krystalizacji w miejsce eutektyki potrójnej, klasycznej eutektyki płytkowej  $\alpha(\text{Al}) + \beta(\text{Si})$ . Wprowadzanie do siluminu dodatków wysokotopliwych powoduje początkowo zwiększanie ich stężenia przed frontem krystalizacji fazy  $\alpha(\text{Al})$ , a następnie jego obniżenie wskutek pierwotnej krystalizacji fazy  $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{M})_3\text{Si}_2$ .

Prędkość odprowadzania ciepła 0,13°C/s podczas krystalizacji dendrytów fazy  $\alpha(\text{Al})$  w odlewach wykonywanych w formie skorupowej nie stwarza dużej możliwości przesycenia tej fazy dodatkami wysokotopliwymi. Jednak wzrost temperatury likwidus siluminu, w zakresie stosowania dodatków wysokotopliwych nie powodującego krystalizacji pierwotnej fazy  $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{M})_3\text{Si}_2$ , świadczy o wprowadzeniu pewnej ilości tych dodatków do dendrytu  $\alpha(\text{Al})$ .

Mikrostruktura siluminu wyjściowego odlewane pod ciśnieniem składa się z dendrytów fazy  $\alpha(\text{Al})$  oraz eutektyki. W eutektyce występują roztwory stałe  $\alpha(\text{Al})$  i  $\beta(\text{Si})$  oraz stosunkowo drobne wydzielienia faz międzymetalicznych. Są to głównie fazy zawierające miedź i magnez, a w mniejszym stopniu fazy zawierające żelazo, mangan i nikiel. Intensywny proces odprowadzania ciepła z odlewu ciśnieniowego powoduje uzyskanie znacznie bardziej rozdrobionej mikrostruktury w porównaniu z odlewami wykonywanymi w formie skorupowej. Rozdrobnieniu ulegają zarówno dendryty  $\alpha(\text{Al})$ , jak i fazy składowe eutektyki.

Wprowadzenie do siluminu niewielkiej ilości dodatków wysokotopliwych powoduje zmianę morfologii wydzieleni fazy  $\beta(\text{Si})$  w obszarze eutektyki, przy większej ich zawartości pierwotną krystalizację fazy międzymetalicznej  $\text{Al}_{15}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{M})_3\text{Si}_2$ . Zawartość wprowadzonych dodatków wpływa na ilość wydzielonej fazy pierwotnej oraz wielkość i morfologię jej wydzieleni. Wraz ze wzrostem zawartości dodatków wysokotopliwych w stopie zwiększa się ilość wydzielonej fazy pierwotnej, a jej morfologia zmienia się ze zwartej nieścianowej w ścianową. Wydzielienia ścianowe mają postać wieloboku lub gwiazdy. Wielkość wydzieleni nieścianowych nie przekracza na ogół  $10\text{ }\mu\text{m}$ , a wydzielienia ścianowe osiągają rozmiar do  $\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ . Podczas pierwotnej krystalizacji faza  $\text{Al}_{15}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{M})_3\text{Si}_2$  przyjmuje wszystkie wprowadzone do siluminu dodatki wysokotopliwe, w największym stopniu Cr, w mniejszym Mo i V, a w najmniejszym W. Średnie sumaryczne stężenie Cr, Mo, V i W w fazie ścianowej występującej w siluminie zawierającym po 0,25% tych pierwiastków wynosi  $\sim 12,5\%$  wag. Przyjmowanie przez fazę  $\text{Al}_{15}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{M})_3\text{Si}_2$  chromu, molibdenu, wanadu i wolframu powoduje ubożenie cieczy w te pierwiastki.

Ponieważ faza  $\text{Al}_{15}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{M})_3\text{Si}_2$  krystalizuje bezpośrednio przed dendrytami  $\alpha(\text{Al})$  w cieczy, przed frontem krystalizacji dendrytów zachodzą podobne zmiany stężenia dodatków wysokotopliwych, jak miało to miejsce w przypadku siluminów odlewanych do formy skorupowej. Wprowadzanie Cr, Mo, V i W w zakresie zawartości nie powodującej krystalizacji pierwotnej fazy  $\text{Al}_{15}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{M})_3\text{Si}_2$  prowadzi do zwiększenia stężenia pierwiastków wysokotopliwych przed frontem krystalizacji dendrytów  $\alpha(\text{Al})$ . Zwiększanie zawartości dodatków wysokotopliwych w zakresie występowania pierwotnej fazy  $\text{Al}_{15}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{M})_3\text{Si}_2$  powoduje zmniejszenie stężenia Cr, Mo, V i W przed frontem krystalizacji dendrytów  $\alpha(\text{Al})$ . Przedstawione zmiany stężenia Cr, Mo, V i W przed frontem krystalizacji dendrytów  $\alpha(\text{Al})$  mogą mieć istotny wpływ na właściwości mechaniczne siluminów krystalizujących w warunkach odlewania pod ciśnieniem.

Stosunkowo duża szybkość stygnięcia odlewu ciśnieniowego podczas krystalizacji dendrytów  $\alpha(\text{Al})$ , wynosząca  $\sim 55^\circ\text{C/s}$ , prowadzi do przesycenia dendrytu  $\alpha(\text{Al})$  chromem, molibdenem, wanadem i wolframem, może powodować podwyższenie właściwości mechanicznych siluminu. Częściowo potwierdzają to przeprowadzone badania właściwości mechanicznych siluminów o różnej zawartości dodatków wysokotopliwych w poszczególnych grupach kombinacji tych dodatków oraz zdecydowanie bardziej jednoznacznie wyniki przeprowadzonej analizy statystycznej.

Badania wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$ , umownej granicy plastyczności  $R_{p0,2}$ , wydłużenia względnego  $A$  oraz twardości HB dla poszczególnych kombinacji dodatków wysokotopliwych, wykazują możliwość podwyższenia tych właściwości poprzez wprowadzenie dodatków wysokotopliwych do siluminów odlewanych pod ciśnieniem. Wyniki analizy statystycznej świadczą o tym, że każdy analizowany dodatek wysokotopliwy wprowadzony do siluminu w odpowiedniej ilości powoduje podwyższenie  $R_m$ ,  $R_{p0,2}$ ,  $A$  oraz HB.

Dla uzyskania wysokiej wartości wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$  optymalna zawartość każdego z dodatków wysokotopliwych powinna mieścić się w przedziale 0,05-0,10%. Największy wpływ na zwiększenie  $R_m$  ma dodatek wanadu w ilości 0,05% wag. Dodatek ten powoduje uzyskanie  $R_m = 277$  MPa, co daje wzrost względny  $\sim 15\%$ .

Uzyskanie najwyższych wartości umownej granicy plastyczności powoduje dodatek pierwiastka wysokotopliwego w ilości 0,05% wag., przy czym największy wpływ na zwiększenie  $R_{p0,2}$  ma dodatek wanadu. Powoduje uzyskanie  $R_{p0,2} = 129$  MPa, co względem siluminu wyjściowego daje istotny wzrost o  $\sim 11\%$ .

Najwyższe wartości wydłużenia względnego  $A$  powoduje wprowadzenie do siluminu 0,05% V lub 0,15% pozostałych badanych dodatków wysokotopliwych. Największy wpływ na zwiększenie  $A$  ma dodatek 0,15% Mo. Wydłużenie wynosi wówczas 5,3%, co daje wzrost względem siluminu wyjściowego o 40%.

Dla uzyskania wysokiej wartości twardości HB optymalna zawartość chromu, molibdenu i wanadu powinna wynosić ok. 0,05%, a wolframu ok. 0,5%. Największy wpływ na zwiększenie HB ma dodatek wolframu w ilości 0,5%; jego zastosowanie powoduje uzyskanie twardości wynoszącej 119 jednostek HB. Przyrost względny jest stosunkowo niewielki, wynosi 5%.

Występowanie najwyższych wartości  $R_m$  i  $R_{p0,2}$  przy zawartości dodatków wysokotopliwych, wynoszących 0,05% wag., wiąże się ze stosunkowo dużym przesyleniem dendrytów roztworu stałego  $\alpha(\text{Al})$  dodatkami wysokotopliwymi. Zjawisko to ma największy pozytywny wpływ na właściwości wytrzymałościowe w zakresie stosowania dodatków wysokotopliwych nie powodującego pierwotnej krystalizacji fazy  $\text{Al}_{15}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{M})_3\text{Si}_2$ . Efektem przesylenia dendrytów  $\alpha(\text{Al})$  jest również podwyższenie twardości siluminu zawierającego 0,05% Cr, Mo lub V. Uzyskanie największej twardości siluminu przy zawartości 0,5% W było spowodowane ścianowymi, stosunkowo dużymi wydzieleniami fazy  $\text{Al}_{15}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{W})_3\text{Si}_2$ . Największe podwyższenie wartości wydłużenia względnego uzyskane dla zawartości 0,15% Cr, Mo lub W nastąpiło wskutek pierwotnej krystalizacji stosunkowo drobnych i zwartych wydzieleni fazy  $\text{Al}_{15}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{M})_3\text{Si}_2$ , której następstwem było obniżenie stężenia badanych dodatków wysokotopliwych oraz Fe i Mn przed frontem krystalizacji dendrytów  $\alpha(\text{Al})$ .

Krystalizacja fazy  $\text{Al}_{15}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{M})_3\text{Si}_2$  w siluminie z dodatkami wysokotopliwymi może spowodować mniejsze przesylenie dendrytu  $\alpha(\text{Al})$  w porównaniu z siluminem nie zawierającym tych dodatków. Prowadzi to do zwiększenia plastyczności stopu.

Analiza statystyczna nie wykazała synergicznego oddziaływania jednocześnie wprowadzanych dodatków wysokotopliwych na właściwości siluminu. Jednak wyniki badania właściwości mechanicznych dla poszczególnych kombinacji wspólnie wprowadzanych dodatków wysokotopliwych wskazują na możliwość uzyskania znacznie wyższych wartości  $R_m$ ,  $R_{p0,2}$  i  $A$  w porównaniu z wynikami analizy statystycznej dotyczącej pojedynczego stosowania tych dodatków. Największy wzrost  $R_m$  uzyskano przy zastosowaniu dodatku wanadu i wolframu w ilości po około 0,2%. Wartość  $R_m$  wyniosła wówczas 299 MPa, co dało wzrost względem siluminu wyjściowego wynoszący ~50%. Ten sam dodatek V i W spowodował również największe, ponad dwukrotne podwyższenie wydłużenia względnego. Maksymalne zwiększenie  $R_{p0,2}$  o ~21% spowodowało zastosowanie dodatku Cr i W po 0,1%.

Na łącznie ujęte właściwości mechaniczne badanego siluminu, opisane jako Sost\_Suma, najkorzystniej wpływa zawartość od 0,05 do 0,10% badanych dodatków wysokotopliwych Cr, Mo, V i W.

## 8. Wnioski końcowe

W pracy wykazano możliwość uzyskania odlewanych pod ciśnieniem siluminu podeutektycznego o istotnie podwyższonych właściwościach mechanicznych wskutek przeprowadzenia modyfikacji jego składu chemicznego poprzez zastosowanie dodatków wysokotopliwych chromu, molibdenu, wanadu i wolframu.

**Za największe osiągnięcie pracy uznano: określenie na drodze analizy statystycznej zawartości Cr, Mo, V i W powodujących zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$ , umownej granicy plastyczności  $R_{p0,2}$ , wydłużenia względnego  $A$  oraz twardość HB, otrzymanych w stanie lanym, odlewów ciśnieniowych z siluminów podeutektycznych. Uzyskane na drodze analizy statystycznej dane umożliwiają świadome wpływanie na zmiany właściwości mechanicznych odlewów wykonanych z badanych siluminów poprzez wprowadzenie do stopu określonej ilości badanych dodatków wysokotopliwych.**

Przedstawione wyniki skłaniają do stwierdzenia, iż siluminy podeutektyczne z dodatkiem Cr, Mo, V i W stanowią tworzywo, które można zastosować na odlewane pod ciśnieniem części maszyn o podwyższonych właściwościach mechanicznych, względem siluminu o zgodnym z normą składzie chemicznym. Wysokie parametry wytrzymałościowe siluminów stwarzają możliwość zmniejszenia grubości ścianki odlewu, a przez to obniżenie masy elementu konstrukcyjnego przy zachowaniu jego wyjściowych cech użytkowych. Przykładami możliwego zastosowania badanych siluminów są: krzyżak do mocowania bębna pralki oraz elementy samochodowe, takie jak obudowy amortyzatorów, wsporniki silników lub skrzyni biegów.

Do innych istotnych osiągnięć pracy należy zaliczyć:

1. Opisanie zmian procesu krystalizacji siluminów na skutek powstawania nowych faz pochodzących od wprowadzonych do znormalizowanego siluminu dodatków Cr, Mo, V i W.
2. Przedstawienie zmian zachodzących w mikrostrukturze siluminów odlewanych do formy skorupowej oraz pod ciśnieniem wywołanych zwiększaniem zawartości badanych dodatków wysokotopliwych w stopie.

## Literatura

- [1] 44th Census of World Casting Production. Modern Casting, December 2010, 23-27.
- [2] 45th Census of World Casting Production. Modern Casting, December 2011, 16-19.
- [3] 46th Census of World Casting Production. Modern Casting, December 2012, 25-29.
- [4] 47th Census of World Casting Production. Modern Casting, December 2013, 18-23.
- [5] 48th Census of World Casting Production. Modern Casting, December 2014, 17-21.
- [6] 49th Census of World Casting Production. Modern Casting, December 2015, 26-31.
- [7] 50th Census of World Casting Production. Modern Casting, December 2016, 25-29.
- [8] Census of World Casting Production. Modern Casting, December 2017, 24-28.
- [9] **Murray J.L., McAlister A.J.** *The Al-Si (Aluminum-Silicon) System*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Vol. 5 No. 1 (1984), 74-84.
- [10] *Alloy Phase Diagrams. ASM Handbook Vol. 3. 1992.*
- [11] **Pietrowski S.** *Siluminy*, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, 2001.
- [12] **Vander Voort G., Asension-Lozano J.** *The Al-Si Phase Diagram. Techno-Notes. Using microstructural analysis to solve practical problems.* Published by Buehler Volume 5, Issue 1.
- [13] **Chai G., Bäckerud L., Rolland T., Arnberg L.** *Dendrite Coherency during Equiaxed Solidification in Binary Aluminum Alloys.* Metallurgical and Materials Transactions A, Volume 26A, April 1995, 965-970.
- [14] **Hunt J.D.** *Steady state columnar and equiaxed growth of dendrites and eutectic.* Materials Science and Engineering, Volume 65, Issue 1, July 1984, 75-83.
- [15] **Rappaz M., Thévoz P.H.** *Solute diffusion model for equiaxed dendritic growth.* Acta Metallurgica, Volume 35, Issue 7, July 1987, 1487-1497.
- [16] **Rappaz M., Thévoz P.H.** *Solute diffusion model for equiaxed dendritic growth: Analytical solution.* Acta Metallurgica, Volume 35, Issue 12, December 1987, 2929-2933.
- [17] **Magnin P., Kurz W.** *An Analytical Model of Irregular Eutectic Growth and its Application to Fe-C.* Acta Metallurgica, Vol. 35, Issue 5 (1987), 1119-1128.
- [18] **Gündüz M., Kaya H., Çadırılı E., Özmen A.** *Interflake spacings and undercoolings in Al-Si irregular eutectic alloy.* Materials Science and Engineering A, 369 (2004), 215-229.
- [19] **Guzik E., Kopyciński D.** *Morfologia frontu krystalizacji siluminu eutektycznego.* Krzepnięcie metali i stopów, nr 28 (1996), ss. 41-48.
- [20] **Jackson K.A., Hunt J.D.** *Lamellar and Rod Eutectic Growth.* Transactions of the Metallurgical Society of AIME, vol. 236 (1966), 1129-1142.
- [21] **Grugel R., Kurz W.** *Growth of Interdendritic Eutectic in Directionally Solidified Al-Si Alloys.* Metallurgical Transactions A, Volume 18A, (1987), 1137-1142.

- [22] **Magnin P., Mason J.T, Trivedi R.** *Growth of Irregular Eutectics and the Al-Si System.* Acta Metallurgica et Materialia, vol. 39, issue 4 (1991), 469-480.
- [23] **Sens H., Eustathopoulos N., Camel D., Favier J.J.** *Solidification of Binary and Sr-modified Al-Si Eutectic Alloys; Theoretical Analysis of Solute Fields.* Acta Metallurgica et Materialia, Vol. 40, Issue 7 (1992), 1783-1789.
- [24] **Hogan L.M., Song H.** *Interparticle Spacings and Undercoolings in Al-Si Eutectic Microstructures.* Metallurgical Transactions A, Vol. 18A, (1987), 707-713.
- [25] **Napolitano R.E., England L.G.** *High-rate growth-mode transitions in Al-Si eutectics.* This conference proceeding is from Solidification of Aluminum Alloys (2004), 121-130.
- [26] **Elliott R., Glenister S.M.D.** *The growth temperature and interflake spacing in aluminium silicon eutectic alloys.* Acta Metallurgica, vol. 28, Issue 11 (1980), 1489-1494.
- [27] **Toloui B., Hellawell A.** *Phase separation and undercooling in Al-Si eutectic alloy—the influence of freezing rate and temperature gradient.* Acta Metallurgica, Vol. 24, Issue 6 (1976), 565-573.
- [28] **Khan S., Elliott R.** *Solidification kinetics of the unmodified aluminium-silicon flake structure.* Acta Metallurgica et Materialia, Vol. 41, Issue 8 (1993), 2433-2439.
- [29] **Catalina A.V., Sen S., Stefanescu D.M.** *A New Analytical Approach to Predict Spacing Selection in Lamellar and Rod Eutectic Systems.* Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 34A, (2003), 383-394.
- [30] **Guzik E., Kopyciński D.** *Modeling Structure Parameters of Irregular Eutectic Growth: Modification of Magnin-Kurz Theory.* Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 37A, (2006), 3057-3066.
- [31] **Wolczyński W., Billia B., Rabczak K.** *Interlamellar spacing in Al-Si eutectic growth controlled by temperature gradient.* Materials Science Forum, Vol. 215-216 (1996) 323-330.
- [32] **Kurz W., Fisher J.D.** *Fundamentals of Solidification. Third edition.* Trans Tech Publications Ltd, Aedermannsdorf – Switzerland (1992).
- [33] **McDonald S.D., Dahle A.K., Taylor J.A., StJohn D.H.** *Eutectic Grains in Unmodified and Strontium-Modified Hypoeutectic Aluminum-Silicon Alloys.* Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 35A (2004), 1829-1837.
- [34] **Shankar S., Riddle Y.W., Makhlof M.M.** *Eutectic Solidification of Aluminum-Silicon Alloys.* Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 35A (2004), 3038-3043.
- [35] **Makhlof M.M., Guthy H.V.** *The aluminum–silicon eutectic reaction: mechanisms and crystallography.* Journal of Light Metals, Vol. 1 (2001), 199-218.
- [36] **Dinnis C.M., Dahle A.K., Taylor J.A.** *Three-dimensional analysis of eutectic grains in hypoeutectic Al–Si alloys.* Materials Science and Engineering A, Vol. 392 (2005), 440-448.
- [37] **Dahle A.K., Nogita K., McDonald S.D., Dinnis C., Lu L.** *Eutectic modification and microstructure development in Al–Si Alloys.* Materials Science and Engineering A, Vol 413-414 (2005), 243-248.
- [38] **Mathiesen R.H., Arnberg L., Li Y., Dahle A.K.** *In-situ X-ray video microscopy studies of Al-Si eutectic solidification.* Proceedings of the 12th International Conference on Aluminium Alloys, September 5-9 (2010) Yokohama, Japan.

- [39] **Liang S.M., Schmid-Fetzer R.** *Thermodynamic assessment of the Al-P system based on original experimental data.* CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, Vol. 42 (2013) 76-85.
- [40] **Vijeesh V., Narayan Prabhu K.** *Review of Microstructure Evolution in Hypereutectic Al-Si Alloys and its Effect on Wear Properties.* Transactions of the Indian Institute of Metals, Vol. 67(1), (2014), 1-18.
- [41] **Kasprzak W., Sahoo M., Sokolowski J., Yamagata H., Kurita H.** *The Effect of The Melt Temperature And the Cooling Rate on The Microstructure of the Al-20% Si Alloy Used for Monolithic Engine Blocks.* International Journal of Metalcasting 9 (2009), 55-71.
- [42] **Xu C.L., Wang H.Y., Qiu F., Yang Y.F., Jiang Q.C.** *Cooling rate and microstructure of rapidly solidified Al-20 wt. % Si alloy.* Materials Science and Engineering A, Vol. 417 (2006), 275-280.
- [43] **Liang D., Bayraktar Y., Jones H.** *Formation and Segregation of Primary Silicon in Bridgman Solidified Al-18.3 wt. % Si Alloy.* Acta Metallurgica et Materialia, Vol. 43, No. 2, (1995), 579-585.
- [44] **Piątkowski J.** *The phosphorus interaction on the process forming of primary structure of hypereutectic silumins.* Archives of Foundry Engineering, Vol. 9, Issue 3 (2009), 125-128.
- [45] **Ho C.R., Cantor B.** *Heterogeneous Nucleation of Solidification of Si in Al-Si and Al-Si-P Alloys.* Acta Metallurgica et Materialia. Vol. 43, No. 8, (1995), 3231-3246.
- [46] **Pei Y.T., De Hosson J.Th.M.** *Five-Fold Branched Si Particles in Laser Clad AlSi Functionally Graded Materials.* Acta Materialia, Vol. 49 (2001), 561-571.
- [47] **Władysław R., Kozuń A., Pacyniak T.** *The Effect of Water Mist Cooling of Casting Die on the Solidification, Microstructure and Properties of AlSi20 Alloy.* Archives Metallurgy and Materials, Vol. 62, Issue 1 (2017), 187-194.
- [48] **Kobayashi K., Shingu P.H., Ozaki R.** *Crystal growth of the primary silicon in an Al-16 wt. % Si Alloy.* Journal of Materials Science, Vol. 10 (1975), 290-299.
- [49] **Kobayashi K.F., Hogan L.M.** *The crystal growth of silicon in Al-Si alloys.* Journal of Materials Science, Vol. 20 (1985), 1961-1975.
- [50] **Xu C.L., Wang H.Y., Liu C., Jiang Q.C.** *Growth of octahedral primary silicon in cast hypereutectic Al-Si alloys.* Journal of Crystal Growth, Vol. 291 (2006), 540-547.
- [51] **Yilmaz F., Atasoy O.A., Elliott R.** *Growth structures in aluminium-silicon alloys II. The influence of strontium.* Journal of Crystal Growth, Vol. 118, Issues 3-4 (1992), 377-384.
- [52] **Kang H.S., Yoon W.Y., Kim K.H., Kim M.H., Yoon Y.P.** *Microstructure selections in the undercooled hypereutectic Al-Si alloys.* Materials Science and Engineering A, Vol. 404 (2005), 117-123.
- [53] **Wang J., Guo Z., Song J.L., Hu W.X., Li J.C., Xiong S.M.** *On the growth mechanism of the primary silicon particle in a hypereutectic Al-20 wt%Si alloy using synchrotron X-ray tomography.* Materials and Design, Vol. 137 (2018), 176-183.
- [54] **Kobayashi K.F., Hogan L.M.** *The crystal growth of silicon in Al-Si alloys.* Journal of Materials Science, Vol. 20 (1985), 1961-1975.
- [55] **Poradnik odlewnika. Odlewnictwo współczesne.** Tom 1 Materiały. Pod redakcją Jerzego J. Sobczaka. STOP, Kraków 2013.



- [56] **Dobrzański L.A.** *Podstawy nauki o materiałach. Metaloznawstwo. Materiały inżynierskie z podstawami projektowania inżynierskiego.* WNT, Gliwice-Warszawa 2002.
- [57] **Hurtalová L., Tillová, E., Chalupová M., Ďuríníková E.** *Effect of Chemical Composition of Secondary Al-Si Cast Alloy on Intermetallic Phases.* Scientific Proceedings IX International Congress "Machines, Technologies, Materials" (2012), Vol. 3, 23-26.
- [58] **Kaban I., Köhler M., Ratke L., Hoyer W., Mattern N., Eckert J., Greer A.L.** *Interfacial tension, wetting and nucleation in Al-Bi and Al-Pb monotectic alloys.* Acta Materialia Vol. 59 (2011), 6880-6889.
- [59] **McAlister A.J., Kahan D.J.** *The Al-Sn (Aluminum-Tin) System.* Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Vol. 4, No. 4 (1983), 410-414.
- [60] **Kliauga A.M., Ferrante M.** *The effect of Sn additions on the semi-solid microstructure of and Al-7Si-0.3Mg alloy.* Materials Science and Engineering A, Vol. 337 (2002), 67-72.
- [61] **Rana R.S., Purohit R., Das S.** *Reviews on the Influences of Alloying elements on the Microstructure and Mechanical Properties of Aluminum Alloys and Aluminum Alloy Composites.* International Journal of Scientific and Research Publications, Vol. 2, Issue 6, (2012), 1-7.
- [62] **Elgallad E., Samuel F., Samuel A.M., Doty H.W.** *Effects of Additives on the Microstructures and Tensile Properties of a New Al-Cu Based Alloy Intended for Automotive Castings.* Conference: 114th Metalcasting Congress, March 2010, American Foundry Society Transactions (2010), 39-56.
- [63] **Murray J.L.** *The Al-Zn (Aluminum-Zinc) System.* Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Vol. 4, No. 1 (1983), 55-73.
- [64] **Olesinski R.W., Abbaschian G.J.** *The Pb-Si (Lead-Silicon) System.* Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Vol. 5, No. 3 (1984), 271-273.
- [65] **Olesinski R.W., Abbaschian G.J.** *The Si-Sn (Silicon-Tin) System.* Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Vol. 5, No. 3 (1984), 273-276.
- [66] **Robles Hernández F.C., Sokolowski J.H.** *Thermal analysis and microscopical characterization of Al-Si hypereutectic alloys.* Journal of Alloys and Compounds, Vol. 419 (2006), 180-190.
- [67] **Jung J.G., Lee J.M., Cho Y.H., Yoon W.H.** *Combined effects of ultrasonic melt treatment, Si addition and solution treatment on the microstructure and tensile properties of multicomponent Al-Si alloys.* Journal of Alloys and Compounds, Vol. 693 (2017), 201-210.
- [68] **Farkoosh A.R., Pekguleryuz M.** *The effects of manganese on the T-phase and creep resistance in Al-Si-Cu-Mg-Ni alloys.* Materials Science & Engineering A, Vol. 582 (2013), 248-256.
- [69] **Belov N.A., Eskin D.G., Avxentieva N.N.** *Constituent phase diagrams of the Al-Cu-Fe-Mg-Ni-Si system and their application to the analysis of aluminium piston alloys.* Acta Materialia, Vol. 53 (2005), 4709-4722.
- [70] **Farkoosh A.R., Javidani M., Hoseini M., Larouche D., Pekguleryuz M.** *Phase formation in as-solidified and heat-treated Al-Si-Cu-Mg-Ni alloys: Thermodynamic assessment and experimental investigation for alloy design.* Journal of Alloys and Compounds, Vol. 551 (2013), 596-606.
- [71] **Taylor J.A.** *Iron-containing intermetallic phases in Al-Si based casting.* Procedia Materials Science (11<sup>th</sup> International Congress on Metallurgy & Materials SAM/CONAMET 2011), Vol. 1 (2012), 19-33.

- [72] **Tillová E., Závodská D., Kuchariková L., Chalupová M., Belan J.** *Study of Bending Fatigue Properties of Al-Si Cast Alloy*. Archives of Metallurgy and Materials, Vol. 62, Issue 3 (2017), 1591-1596.
- [73] **Kuchariková L., Tillová E., Matviĳa M., Belan J., Chalupová M.** *Study of the Precipitation Hardening Process in Recycled Al-Si-Cu Cast Alloys*. Archives of Metallurgy and Materials, Vol. 62, Issue 1 (2017), 397-403.
- [74] **Dobrzański L.A., Maniara R., Sokolowski J.** *Kinetyka krystalizacji i struktura odlewniczego stopu AC AlSi7Cu4*. Archiwum odlewnictwa, Vol. 6, No. 21 (2006), 125-132.
- [75] **Cáceres C.H., Djurdjevic M.B., Stockwell T.J. and Sokolowski J.H.** *The Effect of Cu Content on the Level of Microporosity in Al-Si-Cu-Mg Casting Alloys*. Scripta Materialia, Vol. 40, No. 5 (1999), 631-637.
- [76] **Stadler F., Antrekowitsch H., Fragner W., Kaufmann H., Pinatel E.R., Uggowitzer P.J.** *The Effect of Main Alloying Elements on the Physical Properties of Al-Si Foundry Alloys*. Materials Science & Engineering A, Vol. 560 (2013), 481-491.
- [77] **Raghavan V.** *Al-Cu-Fe (Aluminum-Copper-Iron)*. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Vol. 31, No. 5 (2010), 449-452.
- [78] **Fernández-Gutiérrez R., Requena G.C.** *The Effect of Spheroidisation Heat Treatment on the Creep Resistance of a Cast AlSi12CuMgNi Piston Alloy*. Materials Science & Engineering A, Vol. 598 (2014), 147-153.
- [79] **Gencalp Irizalp S., Saklakoglu N.** *Effect of Fe-rich intermetallics on the microstructure and mechanical properties of thixoformed A380 aluminum alloy*. Engineering Science and Technology, an International Journal, Vol. 17 (2014), 58-62.
- [80] **Asghar Z., Requena G., Boller E.** *Three-dimensional rigid multiphase networks providing high-temperature strength to cast AlSi10Cu5Ni1-2 piston alloys*. Acta Materialia, Vol. 59 (2011), 6420-6432.
- [81] **Belov N.A., Koltsov A.V., Eskin D.G.** *The Al-Cu-Fe-Mg-Si phase diagram in the range of Al-Cu alloys*. Materials Science Forum (2002), 929-934.
- [82] **Chen H., Chen Q., Du Y., Bratberg J., Engström A.** *Update of Al-Fe-Si, Al-Mn-Si and Al-Fe-Mn-Si thermodynamic descriptions*. Transactions Nonferrous Metals Society of China, Vol. 24 (2014), 2041-2053.
- [83] **Hu B., Qin S., Du Y., Li Z., Wang Q.** *Thermodynamic Description of the Al-Fe-Mg-Ni-Si and Al-Cu-Fe-Mg-Ni Quinary Systems and Its Application to Solidification Simulation*. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Vol. 36, No. 4 (2015), 333-349.
- [84] **Dobrzański L.A., Maniara R., Sokolowski J.H.** *The effect of cooling rate on microstructure and mechanical properties of AC AlSi9Cu alloy*. Archives of Materials Science and Engineering, Vol. 28, Issue 2 (2007), 105-112.
- [85] **Roy N., Samuel A.M., Samuel F.H.** *Porosity Formation in Al-9 Wt Pct Si-3 Wt Pct Cu Alloy Systems: Metallographic Observations*. Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 27A (1996), 415-429.
- [86] **Shivkumar S., Wang L., Apelian D.** *Molten Metal Processing of Advanced Cast Aluminum Alloys*. The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society, Vol. 43, Issue 1 (1991), 26-32.

- [87] **Taylor J.A., Schaffer G.B., StJohn D.H.** *The Role of Iron in the Formation of Porosity in Al-Si-Cu-Based Casting Alloys: Part I. Initial Experimental Observations.* Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 30A (1999), 1643-1650.
- [88] **Terzi S., Taylor J.A., Cho Y.H, Salvo L., Suéry M., Boller E., Dahle A.K.** *In situ study of nucleation and growth of the irregular  $\alpha$ -Al/ $\beta$ -Al<sub>3</sub>FeSi eutectic by 3-D synchrotron X-ray microtomography.* Acta Materialia, Vol. 58 (2010), 5370-5380.
- [89] **Cui S., Jung I.H.** *Thermodynamic modeling of the quaternary Al-Cu-Mg-Si system.* CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, Vol. 57 (2017), 1-27.
- [90] **Mrówka-Nowotnik G.** *Intermetallic Phases Examination in Cast AlSi5Cu1Mg and AlCu4Ni2Mg2 Aluminium Alloys in As-Cast and T6 Condition* (Rozdział w pracy Recent Trends in Processing and Degradation of Aluminium Alloys pod redakcją Ahmad Z.), IntechOpen (2011) 19-40. Pobrano (12.12.2018 r.) z: <https://www.intechopen.com/books/recent-trends-in-processing-and-degradation-of-aluminium-alloys/intermetallic-phases-examination-in-cast-alsi5cu1mg-and-alcu4ni2mg2-aluminium-alloys-in-as-cast-and->
- [91] **Zuo L., Ye B., Feng J., Kong X., Jiang H., Ding W.** *Effect of Q-Al<sub>5</sub>Cu<sub>2</sub>Mg<sub>8</sub>Si<sub>6</sub> phase on mechanical properties of Al-Si-Cu-Mg alloy at elevated temperature.* Materials Science & Engineering A, Vol. 693 (2017), 26-32.
- [92] **Pan X., Morral J.E., Brody H.D.** *Predicting the Q-Phase in Al-Cu-Mg-Si Alloys.* Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Vol. 31 No. 2 (2010), 144-148.
- [93] **Cao X., Campbell J.** *The Solidification Characteristics of Fe-Rich Intermetallics in Al-11.5Si-0.4Mg Cast Alloys.* Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 35A, (2004), 1425-1435.
- [94] **Gustafsson G., Thorvaldsson T., Dunlop G.L.** *The Influence of Fe and Cr on the Microstructure of Cast Al-Si-Mg Alloys.* Metallurgical Transactions A, Vol. 17A (1986), 45-52.
- [95] **Amenova A.A., Belov N.A., Smagulov D.U.** *Computation of Liquidus of the Al – Fe – Mn – Ni – Si System in the Range of Aluminum-Nickel Alloys (Nickalins).* Metal Science and Heat Treatment, Vol. 56, No. 3-4 (2014), 137-142.
- [96] **Matejka M., Bolibruchova D.** *Effect of Remelting on Microstructure of the AlSi9Cu3 Alloy with Higher Iron Content.* Archives of Foundry Engineering, Vol. 18, Issue 4 (2018), 25-30.
- [97] **Ghosh G.** *Al-Fe-Si (Aluminium - Iron - Silicon)* (Rozdział w pracy Light Metal Systems. Part 2 pod redakcją Effenberg G., Ilyenko S.), Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry 11A2, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2005), 359-408. Pobrano (12.12.2018 r.) z: [https://materials.springer.com/lb/docs/sm\\_lbs\\_978-3-540-31687-9\\_27](https://materials.springer.com/lb/docs/sm_lbs_978-3-540-31687-9_27)
- [98] **Kral M.V.** *A crystallographic identification of intermetallic phases in Al-Si alloys.* Materials Letters, Vol. 59 (2005), 2271-2276.
- [99] **Zolotarevsky V., Belov N., Glazoff M.** *Casting Aluminum Alloys.* Elsevier Science (2007).
- [100] **Raghavan V.** *Al-Fe-Si (Aluminum-Iron-Silicon).* Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Vol. 30, No. 2 (2009), 184-188.

- [101] **Marker M.C.J., Skolyszewska-Kühberger B., Effenberger H.S., Schmetterer C., Richter K.W.** *Phase equilibria and structural investigations in the system Al-Fe-Si*. Intermetallics, Vol. 19 (2011), 1919-1929.
- [102] **Rømme C., Hansen V., Gjønnes J.** *Crystal Structure of  $\beta$ -Al<sub>4.5</sub>FeSi*. Acta Crystallographica B, Vol. B50 (1994), 307-312.
- [103] **Rosefort M., Matthies C., Buck H., Koch H.** *Determination of  $\alpha$ - and  $\beta$ -AlFeSi-Phases in Wrought Aluminium Alloys*. TRIMET ALUMINIUM AG, Aluminiumallee 1, Essen, 1-7.
- [104] **Mulazimoglu M.H., Zaluska A., Gruzleski J.E., Paray F.** *Electron Microscope Study in 6201 Aluminum Alloy of Al-Fe-Si Intermetallics*. Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 27A (1996), 929-936.
- [105] **Bolibruchová D., Žihlová M.** *Vanadium Influence on Iron Based Intermetallic Phases in AlSi6Cu4 Alloy*. Archives of Metallurgy and Materials, Vol. 59, Issue 3 (2014), 1129-1132.
- [106] **Anantha Narayanan L., Samuel F.H., Gruzleski J.E.** *Crystallization Behavior of Iron-Containing Intermetallic Compounds in 319 Aluminum Alloy*. Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 25A (1994), 1761-1773.
- [107] **Bidmeshki C., Abouei V., Saghaian H., Shabestari S.G., Noghani M.T.** *Effect of Mn addition on Fe-rich intermetallics morphology and dry sliding wear investigation of hypereutectic Al-17.5%Si alloys*. Journal of Materials Research Technology, Vol. 5, Issue 3 (2016), 250-258.
- [108] **Bolibruchová D., Richtárech L., Dobosz S.M., Major-Gabryś K.** *Utilisation of Mould Temperature Change in Eliminating the Al<sub>5</sub>FeSi Phases in Secondary AlSi7Mg0.3 Alloy*. Archives of Metallurgy and Materials, Vol. 62, Issue 1 (2017), 339-344.
- [109] **Dinnis C.M., Taylor J.A., Dahle A.K.** *As-cast morphology of iron-intermetallics in Al-Si foundry alloys*. Scripta Materialia, Vol. 53 (2005), 955-958.
- [110] **Raghavan V.** *Al-Cu-Fe-Mg-Si (Aluminum-Copper-Iron-Magnesium-Silicon)*. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Vol. 28, No. 2 (2007), 218-220.
- [111] **Puncreobutr C., Phillion A.B., Fife J.L., Rockett P., Horsfield A.P., Lee P.D.** *In situ quantification of the nucleation and growth of Fe-rich intermetallics during Al alloy solidification*. Acta Materialia, Vol. 79 (2014), 292-303.
- [112] **Shabestari S.G., Ghodrati S.** *Assessment of modification and formation of intermetallic compounds in aluminum alloy using thermal analysis*. Materials Science and Engineering A, Vol. 467 (2007), 150-158.
- [113] **Mahta M., Emamy M., Cao X., Campbell J.** *Overview of  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi phase in Al-Si alloys*. Materials Science Research Trends (2007), 1-16.
- [114] **Seifeddine S., Svensson I.L.** *The influence of Fe and Mn content and cooling rate on the microstructure and mechanical properties of A380-die casting alloys*. Metallurgical Science and Technology, Vol. 27, No. 1 (2009), 11-20.
- [115] **Shabestari S.G.** *The effect of iron and manganese on the formation of intermetallic compounds in aluminum-silicon alloys*. Materials Science and Engineering A, Vol. 383 (2004), 289-298.
- [116] **Simensen C.J., Fartum P., Andersen A.** *Analysis of Intermetallic Particles in Aluminium by Dissolution of the Sample in Butanol*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, Vol. 319 (1984), 286-292.

- [117] **Taylor J.A., Schaffer G.B., StJohn D.H.** *The Role of Iron in the Formation of Porosity in Al-Si-Cu-Based Casting Alloys: Part II. A Phase-Diagram Approach.* Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 30A (1999), 1651-1655.
- [118] **Taylor J.A., Schaffer G.B., StJohn D.H.** *The Role of Iron in the Formation of Porosity in Al-Si-Cu-Based Casting Alloys: Part III. A Microstructural Model.* Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 30A (1999), 1657-1662.
- [119] **Warmuzek M.** *Solidification path of the AlFeMnSi alloys in a stage of primary intermetallic phases precipitation.* Prace Instytutu Odlewnictwa, Vol. LV, No. 3 (2015), 51-60.
- [120] **Biswas A., Siegel D.J., Seidman D.N.** *Compositional evolution of Q-phase precipitates in an aluminum alloy.* Acta Materialia, Vol. 75 (2014), 322-336.
- [121] **Wolverton C.** *Crystal Structure and Stability of Complex Precipitate Phases in Al-Cu-Mg-(Si) and Al-Zn-Mg Alloys.* Acta materialia, Vol. 49 (2001), 3129-3142.
- [122] **Matsuda K., Uetani Y., Sato T., Ikeno S.** *Metastable Phases in an Al-Mg-Si Alloy Containing Copper.* Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 32A (2001), 1293-1299.
- [123] **Dong C., Zhang Q.H., Wang D.H., Wang Y.M.** *Al-Cu approximants and associated B2 chemical-twinning modes.* Micron, Vol. 31 (2000), 507-514.
- [124] **Warmuzek M.** *Microstructure evolution during peritectic  $L + Al_6Mn(Fe) \rightarrow \alpha-Al + \alpha-AlMnFeSi$  process in AlFeMnSi Alloys.* Prace Instytutu Odlewnictwa, Vol. LI, No. 1 (2011), 35-57.
- [125] **Warmuzek M.** *The AlFeMnSi intermetallics competition in the interdendritic eutectics in AlSi cast alloys influenced by cooling rate and transition metals content.* Prace Instytutu Odlewnictwa, Vol. LVI, No. 1 (2016), 7-16.
- [126] **Warmuzek M.** *Primary crystals of AlFeMnSi intermetallics in the cast AlSi alloys.* Archives of Metallurgy and Materials, Vol. 62, Issue 3 (2017), 1659-1664.
- [127] **Warmuzek M., Gazda A.** *Processes of the Formation of the Fe (Mn)-Bearing Intermetallic Phases in the Al-Fe-(Mn)-Si Alloys.* Advances in Materials Science, Vol. 4, No. 2 (2003), 81-91.
- [128] **Raghavan V.** *Al-Fe-Mn-Si (Aluminum-Iron-Manganese-Silicon).* Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Vol. 32, No. 3 (2011), 255-257.
- [129] **Gao T., Wu Y., Li C., Liu X.** *Morphologies and growth mechanisms of  $\alpha-Al(FeMn)Si$  in Al-Si-Fe-Mn alloy.* Materials Letters, Vol. 110 (2013), 191-194.
- [130] **Cao X., Campbell J.** *Morphology of  $\beta-Al_5FeSi$  Phase in Al-Si Cast Alloys.* Materials Transactions, Vol. 47, No. 5 (2006), 1303-1312.
- [131] **Mikolajczak P., Ratke L.** *Interplay Between Melt Flow and the 3D Distribution and Morphology of Fe-Rich Phases in AlSi Alloys.* Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 46A (2015), 1312-1327.
- [132] **Białobrzęski A.** *Odlewnictwo ciśnieniowe. Maszyny, urządzenia i technologia.* WNT, Warszawa 1992.
- [133] **Wasilewski P.** *Siluminy – modyfikacja i jej wpływ na strukturę i właściwości.* Monografia PAN, Komisja Odlewnictwa, z. 21, 1993.
- [134] **Asensio-Lozano J., Suarez-Pena B.** *Effect of the addition of refiners and/or modifiers on the microstructure of die cast Al-12Si alloys.* Scripta Materialia, Vol. 54 (2006), 943-947.

- [135] **Suarez-Pena B., Asensio-Lozano J.** *Influence of Sr modification and Ti grain refinement on the morphology of Fe-rich precipitates in eutectic Al–Si die cast alloys.* Scripta Materialia, Vol. 54 (2006), 1543-1548.
- [136] **Chen Z., Kang H., Fan G., Li J., Lu Y., Jie J., Zhang Y., Li T., Jian X., Wang T.** *Grain refinement of hypoeutectic Al–Si alloys with B.* Acta Materialia, Vol. 120 (2016), 168-178.
- [137] **Poniewierski Z.** *Krystalizacja, struktura i właściwości siluminów.* WNT, Warszawa 1989.
- [138] **Władysiak R.** *Wybrane aspekty teorii i technologii kształtowania struktury i właściwości wysokojakościowych odlewów siluminowych w kokilach chłodzonych mglą wodną.* Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2013.
- [139] **Pezda J.** *The Effect of the T6 Heat Treatment on Hardness and Microstructure of the EN AC-ALSi12CuNiMg Alloy.* Metallurgy, Vol 53, Issue 1 (2014), 63-66.
- [140] **Tsai Y.C., Chou C.Y., Lee S.L., Lin C.K., Lin J.C., Lim S.W.** *Effect of trace La addition on the microstructures and mechanical properties of A356 (Al–7Si–0.35Mg) aluminum alloys.* Journal of Alloys and Compounds, Vol. 487 (2009), 157-162.
- [141] **Aguirre-De la Torre E., Pérez-Bustamante R., Camarillo-Cisneros J., Gómez-Esparza C.D., Medrano-Prieto H.M., Martínez-Sánchez R.** *Mechanical properties of the A356 aluminum alloy modified with La/Ce.* Journal of Rare Earths, Vol. 31, No. 8 (2013), 811-816.
- [142] **Hongxu Q., Hong Y., Zhi H.** *Effect of samarium (Sm) addition on the microstructures and mechanical properties of Al–7Si–0.7Mg alloys.* Journal of Alloys and Compounds, Vol. 567 (2013), 77-81.
- [143] **Li J.H., Wang X.D., Ludwig T.H., Tsunekawa Y., Arnberg L., Jiangb J.Z., Schumacher P.** *Modification of eutectic Si in Al–Si alloys with Eu addition.* Acta Materialia, Vol. 84 (2015), 153-163.
- [144] **Shi Z., Wang Q., Shi Y., Zhao G., Zhang R.** *Microstructure and mechanical properties of Gd-modified A356 aluminum alloys.* Journal of Rare Earths, Vol. 33, No. 9 (2015), 1004-1009.
- [145] **Shin Z.M., Wang Q., Zhao G., Zhang.** *Effects of erbium modification on the microstructure and mechanical properties of A356 aluminum alloys.* Materials Science & Engineering A, Vol. 626 (2015), 102-107.
- [146] **Pandey P., Patakham U., Limmaneevichitr C.** *Microstructural evolution and mechanical properties of Al-7Si-0.3Mg alloys with erbium additions.* Journal of Alloys and Compounds, Vol. 728 (2017), 844-853.
- [147] **Li J.H., Suetsugu S., Tsunekawa Y., Schumacher P.** *Refinement of Eutectic Si Phase in Al-5Si Alloys with Yb Additions.* Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 44A (2013), 669-681.
- [148] **Li J.H., Albu M., Hofer F., Schumacher P.** *Solute adsorption and entrapment during eutectic Si growth in Al-Si-based alloy.* Acta Materialia, Vol. 83 (2015), 187-202.
- [149] **Nowak M., Bolzoni L., Hari Babu N.** *Grain refinement of Al-Si alloys by Nb–B inoculation. Part I: Concept development and effect on binary alloys.* Materials and Design, Vol. 66 (2015), 366-375.
- [150] **Bolzoni L., Nowak M., Hari Babu N.** *Grain refinement of Al–Si alloys by Nb–B inoculation. Part II: Application to commercial alloys.* Materials and Design, Vol. 66 (2015), 376-383.

- [151] **Xu C., Xiao W., Zheng R., Hanada S., Yamagata H., Ma C.** *The synergic effects of Sc and Zr on the microstructure and mechanical properties of Al–Si–Mg alloy.* Materials and Design, Vol. 88 (2015), 485-492.
- [152] **Prukkanon W., Srisukhumbowornchai N., Limmaneevichitr C.** *Modification of hypoeutectic Al–Si alloys with scandium.* Journal of Alloys and Compounds, Vol. 477 (2009), 454-460.
- [153] **Xu C., Wang F., Mudassar H., Wang C., Hanada S., Xiao W., Ma C.** *Effect of Sc and Sr on the Eutectic Si Morphology and Tensile Properties of Al–Si–Mg Alloy.* Journal of Materials Engineering and Performance, Vol. 26 (4) (2017), 1605-1613.
- [154] **Farkoosh A.R., Grant Chen X., Pekguleryuz.** *Dispersoid strengthening of a high temperature Al–Si–Cu–Mg alloy via Mo addition.* Materials Science & Engineering A, Vol.620 (2015) 181-189.
- [155] **Wang R., Lu. W.** *Hypereutectic Hypereutectic Al–Si Alloy with Completely Nodular Eutectic Silicon: Microstructure and Process.* International Journal of Materials Science and Applications, Vol. 5, No. 6 (2016), 277-283.
- [156] **Wierzbička B.** *Wpływ ciśnienia na krystalizację stopów aluminium-krzem. Krzepnięcie metali i stopów.* PAN – Oddział Katowice, Komisja Odlewnictwa, Gliwice (1980), 77-84.
- [157] **Wierzbička B.** *Krzepnięcie stopów odlewniczych przy oddziaływaniu nacisku zewnętrznego. Krzepnięcie metali i stopów,* [T. IV (1981), 35-46.
- [158] **Fujishiro I., Mii H., Senoo M., Akao M.** *High Pressure Phase Diagram of Al–Si System.* Journal of the Society of Materials Science Japan. 20(215) (1971), 952-955.
- [159] **Mii H., Senoo M., Fujishiro I.** *Solid Solubility of Si in Al under High Pressure.* Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 15, No. 5 (1976), 777-783.
- [160] **Okamoto H.** (2008). *Al–Cr (Aluminum–Chromium).* Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 29(1), 111-112. DOI: 10.1007/s11669-007-9225-4.
- [161] **Okamoto H.** (2010). *Al–Mo (Aluminum–Molybdenum).* Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 31(5), 492-493.
- [162] **Szymczak T., Gumienny G., Pacyniak T.** *Effect of Vanadium and Molybdenum on the Crystallization, Microstructure and Properties of Hypoeutectic Silumin.* Archives of Foundry Engineering, Vol. 15, Issue 4 (2015), 81-86.
- [163] **Szymczak T., Gumienny G., Pacyniak T., Walas K.** *Effect of Tungsten and Molybdenum on the Crystallization, Microstructure and Properties of Silumin 226.* Archives of Foundry Engineering, Vol. 15, Issue 3 (2015), 61-66.
- [164] **Okamoto H.** *Mo–Si (Molybdenum–Silicon).* Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Vol. 32, No. 2 (2011), 176.
- [165] **Smith J.F.** *The Si–V (Silicon–Vanadium) System: Addendum.* Bulletin of Alloy Phase Diagrams. Vol. 6, No. 3 (1985), 266-271.
- [166] **Luo Q., Li K., Li Q.** *Thermodynamic investigation of phase equilibria in Al–Si–V system.* Journal of Materials Science & Technology, Vol. 34 (2018), 1592-1601.
- [167] **Guo Z., Yuan W., Sun Y., Cai Z., Qiao Z.** *Thermodynamic Assessment of the Si–Ta and Si–W Systems.* Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Vol. 30, No. 5 (2009), 564-570.
- [168] **Venkataraman M. & Neumann J.P.** (1987). *The Cr–Mo (Chromium–Molybdenum) System.* Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 8(3), 216-220.

- [169] **Smith, J.F., Bailey, D.M. & Carlson, O.N.** (1982). *The Cr-V (Chromium-Vanadium) System*. Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 2(4), 469-473.
- [170] **Zheng, F., Argent, B.B. & Smith, J.F.** (1999). *Thermodynamic Computation of the Mo-V Binary Phase Diagram*. Journal of Phase Equilibria. 20(4), 370-372.
- [171] **Okamoto H.** *V-W (Vanadium-Tungsten)*. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Vol. 31, No. 3 (2010), 324.
- [172] **Nagender Naidu S.V., Sriramamurthy A.M., Rama Rao P.** *The Cr-W (Chromium-Tungsten) System*. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Vol. 5, No. 3 (1984), 289-292.
- [173] **Mahta M., Ememy M., Daman A., Keyvani A., Campbell J.** *Precipitation of Fe rich intermetallics in Cr- and Comodified A413 alloy*. International Journal of Cast Metals Research, Vol. 18, No. 2 (2005), 73-79.
- [174] **Timelli G., Bonollo F.** *The influence of Cr content on the microstructure and mechanical properties of AlSi9Cu3(Fe) die-casting alloys*. Materials Science and Engineering A, Vol. 528 (2010), 273-282.
- [175] **Mbuya T.O., Odera B.O., Ng'ang'a P.S.** *Influence of iron on castability and properties of aluminium silicon alloys: literature review*. International Journal of Cast Metals Research, Vol. 16, No. 5 (2003), 451-465.
- [176] **Li Y., Yang Y., Wu Y., Wei Z., Liu X.** *Supportive strengthening role of Cr-rich phase on Al-Si multicomponent piston alloy at elevated temperature*. Materials Science and Engineering A. Vol. 528 (2011), 4427-4430.
- [177] **Kim H.Y., Han S.W., Lee H.M.** *The influence of Mn and Cr on the tensile properties of A356-0.20Fe alloy*. Materials Letters, Vol. 60 (2006), 1880-1883.
- [178] **Lin B., Li H., Xu R., Xiao H., Zhang W., Li S.** *Effects of Vanadium on Modification of Iron-Rich Intermetallics and Mechanical Properties in A356 Cast Alloys with 1.5 wt.% Fe*. Journal of Materials Engineering and Performance, Vol. 28, Issue 1 (2019), 475-484.
- [179] **Elhadari H.A., Patel H.A., Chen D.L., Kasprzak W.** *Tensile and fatigue properties of a cast aluminum alloy with Ti, Zr and V additions*. Materials Science and Engineering A, Vol. 528 (2011), 8128-8138.
- [180] **Sahoo K.L., Pathak B.N.** *Solidification behaviour, microstructure and mechanical properties of high Fe-containing Al-Si-V alloys*. Journal of materials processing technology, Vol. 209 (2009), 798-804.
- [181] **Sahoo K.L., Sivaramakrishnan C.S., Chakrabarti A.K.** *Solidification Characteristics of the Al-8.3Fe-0.8V-0.9Si Alloy*. Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 31A, (2000), 1599-1610.
- [182] **Pietrowski S., Pisarek B., Wladysiak R., Gumienny G. & Szymczak T.** (2009). *TDA curves of metals alloys and the control of their quality*. In Szajnar J. Advances In Theory and Practice Foundry, (pp. 345-377), Katowice – Gliwice, PAN. (in Polish).
- [183] **Pisarek B.P.** (2013). *Model of Cu-Al-Fe-Ni Bronze Crystalization*. Archives of Foundry Engineering. 13(3), 72-79.
- [184] **Rapiejko C., Pisarek B. & Pacyniak T.** (2014). *Effect of Cr and V Alloy Additions on the Microstructure and Mechanical Properties of AM60 Magnesium Alloy*. Arch. Metall. Mater. 59(2), 771-775.
- [185] **Kacprzyk B., Szymczak T., Gumienny G. & Klimek L.** *Effect of the Remelting on Transformations in Co-Cr-Mo Prosthetics Alloy*. Archives of Foundry Engineering. 13(3), (2013), 47-50.



- [186] **Szymczak T., Gumienny G., Pacyniak T.** *Wpływ molibdenu na proces krystalizacji, mikrostrukturę i właściwości siluminu 226*. Prace Instytutu Odlewnictwa. Vol. 56, Number (2016), 193-204.
- [187] **Kleinbaum D.G., Kupper L.L., Nizan A.** (1998). *Applied Regression Analysis and Other Multivariable Methods*. (3rd. ed.). Duxbury Press, Pacific Grove.
- [188] **Altman D.G.** (1991). *Practical statistics for medical research*. London: Chapman and Hall.
- [189] **Armitage P., Berry G., Matthews J.N.S.** (2002). *Statistical methods in medical research*. (4th ed.). Blackwell Science.
- [190] **Szymczak T., Gumienny G., Wilk-Kolodziejczyk D., Pacyniak T.** *Wpływ chromu na proces krystalizacji, mikrostrukturę i właściwości siluminu poddeutektycznego*. Prace Instytutu Odlewnictwa. (2018) Vol. 58, Number 8: 55-72.
- [191] **Outmani I., Fouilland-Paille L., Isselin J., El Mansori M.** *Effect of Si, Cu and processing parameters on Al-Si-Cu HPDC castings*. Journal of Materials Processing Technology, Vol. 249 (2017), 559-569.
- [192] **Szymczak T., Gumienny G., Pacyniak T.** „Wpływ wanadu na proces krystalizacji, mikrostrukturę i właściwości siluminu EN AC-46000”. Prace Instytutu Odlewnictwa. Vol. 57, No. 3 (2017), 187-199.
- [193] **Szymczak T., Gumienny G., Pacyniak T.** „Wpływ wolframu na proces krystalizacji, mikrostrukturę i właściwości siluminu 226”. Prace Instytutu Odlewnictwa. Vol. 55, No. 3 (2015) 3-14.
- [194] **Szymczak T., Gumienny G., Pacyniak T.** „Hypoeutectic Silumin to Pressure Die Casting with Vanadium and Tungsten”. Archives of Metallurgy and Materials. Vol. 61, Issue 4: (2016) 2103-2110.
- [195] **Nývlt J.** *Kinetics of nucleation in solutions*. Journal of Crystal Growth, Vol. 3-4 (1968), 377-383.
- [196] **Nemdili L., Koutchoukali O., Mameri F., Gouaou I., Koutchoukali M.S., Ulrich J.** *Crystallization study of potassium sulfate-water system, metastable zone width and induction time measurements using ultrasonic, turbidity and 3DORM techniques*. Journal of Crystal Growth, Vol. 500 (2018), 44-51.
- [197] **Wu X., Zhang H., Ma Z., Jia L., Zhang H.** *Effect of Holding Pressure on Microstructure and Mechanical Properties of A356 Aluminum Alloy*. Journal of Materials Engineering and Performance, Vol. 27, issue 2 (2018), 483-491.
- [198] **Szymczak T., Gumienny G., Pacyniak T.** *Effect of Cr and W on the Crystallization Process, the Microstructure and Properties of Hypoeutectic Silumin to Pressure Die Casting*. Archives of Foundry Engineering, Volume 16, Issue 3 (2016) 109-114.
- [199] **Szymczak T., Gumienny G., Pacyniak T., Walas K.** *Effect of tungsten and molybdenum on the crystallization, microstructure and properties of silumin 226*. Archives of Foundry Engineering. Vol. 15, Issue 3 (2015), 61-66.
- [200] **Szymczak T., Gumienny G., Stasiak I., Pacyniak T.** *Hypoeutectic Al-Si Alloy with Cr, V and Mo to Pressure Die Casting*. Archives of Foundry Engineering. Volume 17, Issue 1 (2017), 153-156.
- [201] **Szymczak T., Gumienny G., Kurowska B., Pacyniak T.** „Hypoeutectic Al-Si alloy doped with chromium, tungsten and molybdenum designated for pressure die casting”, Archives of Metallurgy and Materials. Vol. 62, Issue 3 (2017), 1629-1635.

- [202] **Szymczak T., Szymshal J., Gumienny G.** *Statistical methods used in the assessment of the influence of the Al-Si alloy's chemical composition on its properties.* Archives of Foundry Engineering. Vol. 18, Issue 1 (2018), 203-211.
- [203] **Szymczak T., Szymshal J., Gumienny G.** *Evaluation of the effect of the Cr, Mo, V and W content in an Al-Si alloy used for pressure casting on its proof stress.* Archives of Foundry Engineering. Vol. 18, Issue 2 (2018), 105-111.
- [204] **Szymczak T., Szymshal J., Gumienny G.** *Evaluation of the effect of Cr, Mo, V and W on the selected properties of silumins.* Archives of Foundry Engineering. Vol. 18, Issue 4 (2018), 778-82.
- [205] **Szymshal J., Gajdzik B., Kaczmarczyk G.** *The use of modern statistical methods to optimize production systems in foundries.* Archives of Foundry Engineering. Vol. 16(3) (2016), 115-120.
- [206] **Dobosz M.** *Wspomagana komputerowo statystyczna analiza wyników badań.* Akademicka Oficyna Wydawnicza EXIT (2004) Warszawa.

# **The effect of Cr, Mo, V and W on the crystallization processes and mechanical properties of hypoeutectic Al-Si alloys**

## **Summary**

The work has been devoted to the possibility of increasing the mechanical properties of hypoeutectic Al-Si alloy through the use of Cr, Mo, V and W high-melting additives. It has been shown that above mentioned additives, added individually or simultaneously, allow for increasing the tensile strength, yield strength, elongation and hardness of hypoeutectic high pressure die casting (HPDC) Al-Si alloys in a raw state. The results indicate the possibility of using the tested Al-Si alloys and high pressure die casting process for mass production of high quality machine parts. By increasing the quality of castings, it should be understood here the increasing their strength and the reduction in the weight of the structural components.

In this work the effect of Cr, Mo, V and W on the crystallization process and the microstructure of Al-Si alloy was investigated. It has been shown that high melting additives cause the primary crystallization of intermetallic phases in Al-Si alloy from the shell mould as well as high pressure die casting. The mechanical properties of HPDC Al-Si alloy were determined and the results were statistically analyzed using the ANOVA variance analysis test. The statistical analysis has shown that all tested high melting additives can increase the mechanical properties of HPDC hypoeutectic Al-Si alloy in the raw state. It also made it possible to determine the appropriate content of Cr, Mo, V and W in Al-Si alloy for maximum values of  $R_m$ ,  $R_{p0.2}$ , A and HB. It has been shown that it is possible to combine the changes in the alloy microstructure caused by the variable content of high melting additives with changes in its properties.



ISBN 978-83-7283-994-7